

1.3=Dipolare Additionen der Nitrilimine

Günter Wallbillich

1961

1.3-Dipolare Additionen der Nitrilimine

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Günter Wallbillich

aus

Ludwigshafen am Rhein

1961



Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 21. 6. 61

Parentibus

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität München in der Zeit von Juni 1958 bis Januar 1961 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen

danke ich aufrichtig für die freundliche Unterstützung und die grosszügige Förderung.

Mein Dank gilt ferner Frau N. Ott, Frl. I. Ziegler, Frl. S. Anneser, Frl. E. Grosche und Herrn H. Huber für die Aufnahme der Spektren. Frau S. Scholz, Herr H. Schulz und Herr G. Wandinger führten die Mikroanalysen aus. Ihnen und allen bei den präparativen Arbeiten beteiligten studentischen Helfern sei ebenfalls bestens gedankt.

Namentlich zu Beginn der Arbeit gab Herr Dr. R. Grashey dankenswerterweise manche Anregung.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555622_0007

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. <u>Theoretischer Teil</u>	1
I. Die 1,3-Dipolare Addition	1
II. Die Nitril-imine	4
1) Reaktionen aromatischer Hydrazidhalogenide	6
a) Gespannte Doppelbindungen	6
b) Nichtkonjugierte Olefine, Diphenylketen und Ketenacetal	14
c) Konjugierte Alkene	15
d) α, β -Ungesättigte Carbonester	21
e) Alkine	24
f) Carbodiimide	24
g) Nitrile	25
2) Reaktionen der Hydrazidchloride der Oxaläthylestersäure und der Brenztraubensäure	25
3) Reaktionen des Diphenylchlorformazans	28
4) Reaktionen der Hydrazidchloride mit Triäthylamin	30
a) Bildung von Dihydotetrazinen	30
b) Bildung von Triazolen	31
5) Mechanismus, Stereochemie und Orientierung der Additionen	34
B. <u>Experimenteller Teil</u>	39
1) Darstellung der Hydrazidhalogenide	39
2) Reaktionen mit Bicyclo-[2,2,1]-hepten-(2) und Derivaten ..	40
a) Norbornen	40
b) Dicyclopentadien	43
c) Bicyclo-[2,2,1]-heptadien-(2,5) (Norbornadien)	45
d) Endo-cis-Bicyclo-[2,2,1]-hepten-5-dicarbonsäure-2,3- anhydrid	47
3) Reaktionen mit nichtkonjugierten Olefinen, Diphenylketen und Ketenacetal	47
a) Cyclopenten	47
b) Diphenylketen	48
c) Keten-diäthylacetal	49
4) Reaktionen mit konjugierten Alkenen	50
a) Butadien	50

b) Cyclopentadien	51
c) Cyclohexadien-(1,3)	52
d) Styrol	53
e) β -Isopropyl-styrol	54
f) Inden	55
g) 1,2-Dihydronaphthalin	55
h) trans-Stilben	57
i) Acenaphthylen	58
5) Reaktionen mit α,β -ungesättigten Carbonestern	58
a) Crotonsäure-äthylester	58
b) Zimtsäure-äthylester	60
c) Fumarsäure- und Maleinsäure-dimethylester	61
6) Reaktionen mit Alkinen	61
a) Phenylacetylen	61
b) Tolan	62
7) Reaktionen mit Carbodiimiden	63
8) Reaktionen mit Nitrilen	64
a) Benzonitril	64
b) p-Chlorbenzonitril	65
9) Reaktionen der Hydrazidchloride der Oxaläthylestersäure und der Brenztraubensäure	65
10) Additionsreaktionen des Nitrilimins aus Diphenylchlorformazan	69
a) Norbornen	69
b) Styrol	70
11) Hydrazidchloride und Triäthylamin	71
a) Bildung von Dihydotetrazinen	71
b) Bildung von Triazolen	74
Zusammenfassung	77
Literatur	78

A. Theoretischer Teil

I. Die 1.3-Dipolare Addition

Bei der **DIELS-ALDER**-Synthese vereinigt sich ein konjugiertes Doppelbindungssystem durch Addition in 1.4-Stellung mit der Mehrfachbindung des Dienophils, wobei ein sechsgliedriger Ring gebildet wird. Die beiden Elektronenpaare der neu geknüpften σ -Bindungen 1-6 und 4-5 stammen dabei zu gleichen Teilen aus



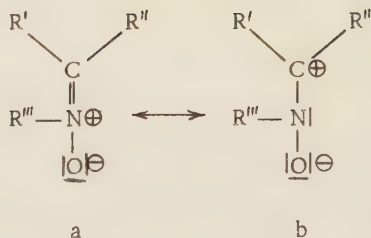
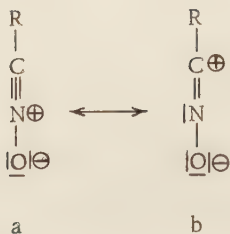
den π -Bindungssystemen des Diens bzw. des Dienophils.

Setzt man anstelle des konjugierten Diens ein Molekül mit einer Gruppierung ein, die eine entsprechende Addition in 1.3-Stellung erlaubt, so sollte ganz analog ein fünfgliedriger Ring entstehen; die Bindungselektronen müssten auch hier wieder von



den beiden Komponenten zu gleichen Anteilen beige-steuert werden. Damit das Addukt frei von Formalladungen ist, muss das 1.3-System über ein Elektronen-sextett, verbunden mit positiver Ladung sowie über ein anionisches Zentrum mit freiem Elektronenpaar verfügen.

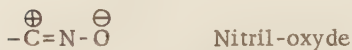
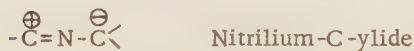
Bei Beschränkung auf "All-Oktett-Verbindungen" können nur solche Gruppierungen als 1.3-Systeme im obigen Sinn fungieren, die in Stellung 2 ein Atom mit freiem Elektronenpaar, z.B. Stickstoff oder Sauerstoff enthalten. Charakteristisch ist für diese Systeme - denkbar sind insgesamt 18, darunter einige wohlbekannte wie z.B. das Nitriloxyd-, das Azido- oder das Nitron-System -, dass sämtliche All-Oktett-Grenzformeln zwitterionisch sind. Stets lässt sich, wie am Beispiel der Nitriloxyside und der Nitrone gezeigt werden soll, neben der All-Oktett-Struktur a eine weitere dipolare Grenzformel b mit einem Elektronen-Sextett ("ausgefaltete" Form) konstruieren.



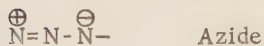
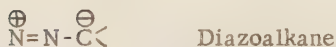
Obwohl diese als mesomere Grenzformel nur untergeordnet am Grundzustand beteiligt ist, vermag sie als Symbol des elektrophil-nukleophilen Charakters zu dienen. Daher sollen auch die zu beschreibenden Reaktionen 1,3-Dipolare Additionen genannt werden; für die zweite Komponente wird in Analogie zum Dienophil die Bezeichnung "Dipolarophil" verwendet.

Die "ausgefaltete" Grenzformel ermöglicht eine Klassifizierung der 1,3-Dipole in solche, die noch eine Doppelbindung enthalten, (Klasse A) und in Systeme ohne Doppelbindung (Klasse B).

Klasse A 1) Nitriliumbetaine

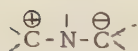


2) Betaine des molekularen Stickstoffs

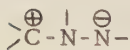


Klasse B

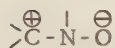
1) N als mittleres Atom



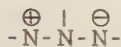
Azomethinium-betaine, Pyridinium-betaine,
Pyrrocolin, N-Alkyl-isoindole



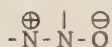
Azomethin-imine, Sydnone, Pyridin-imine,
2-Methyl-indazol, Azine



Nitrone, Pyridin-oxyde



Azasydnone

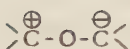


Azoxyverbindungen

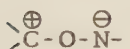


Nitroverbindungen

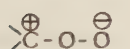
2) O als mittleres Atom



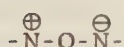
Furan, Isobenzofuran, Carbonyl-ylide



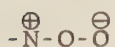
Carbonyl-imine, Anthranil



Carbonyloxyde



Nitrosimine, unbekannt



Nitrosoxyde, unbekannt



Ozon

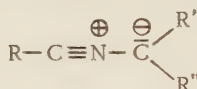
Zahlreiche dieser Systeme wurden im Münchner Laboratorium erstmalig bereitet und der 1.3-Dipolaren Addition zugeführt. Andere Systeme waren zwar bekannt; ihre Fähigkeit zur 1.3-Addition fand sich aber nicht oder nur unzureichend genutzt. Auch mit 1.3-Systemen ohne Oktettstabilisierung, die natürlich nur in situ umgesetzt werden können, liessen sich 1.3-Dipolare Additionen ausführen. Vgl. die Übersichten von R. HUISGEN ¹⁾.

II. Die Nitril-imine

Aus der Gruppe der Nitrilium-betaine (vgl. S.2) sind die Nitril-oxyde (Ia) schon seit Ende vergangenen Jahrhunderts bekannt ²⁾, während die Nitrilium-C-ylide (Ib) erst in jüngster Zeit zugänglich gemacht werden konnten ³⁾.



Ia



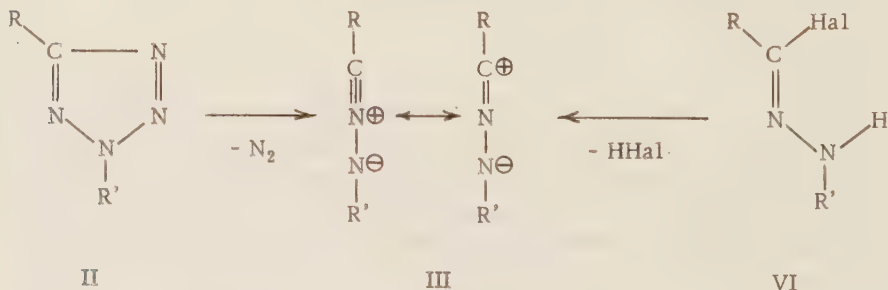
Ib



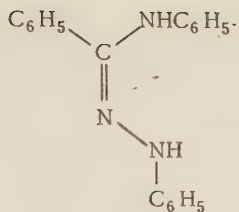
Ic

Von den Nitril-iminen, deren Name die enge Beziehung zu den Nitrilium-betainen Ia und Ib andeuten soll, war nur das Anfangsglied der Reihe, das Isodiazomethan (Ic), bekannt. Es wurde von E. MÜLLER durch Hydrolyse des Diazomethyl-lithiums gewonnen ^{4,5)}, eine Synthese, die bereits bei der Darstellung des Isodiazomethans versagte ⁶⁾. Die Reaktionen des Isodiazomethans mit Wasser, Carbonsäuren und Säurehalogeniden führten zu den entsprechenden Derivaten der Ameisensäure ^{4,7)}; Cycloadditionen wurden jedoch nicht beobachtet.

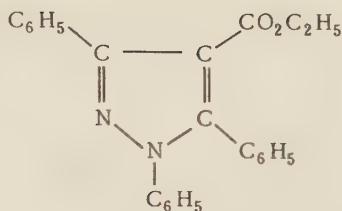
Vor zwei Jahren wurde im Münchner Laboratorium in der Thermolyse 2,5-disubstituierter Tetrazole (II) ein allgemeiner Weg zu aryl- und alkyl-substituierten Nitril-iminen (III) gefunden ^{8,9,10)}. Die von M. SEIDEL durchgeführten Additionen mit Verbindungen HX (Phenole, Carbonsäuren, Amine) sowie zahlreiche 1,3-Dipolare Additionen an C-C-, C-N-, C-O- und C-S-Doppelbindungen und C-C- und C-N-Dreifachbindungen bewiesen die hohe Reaktivität des



1,3-Systems. So erbrachte die Thermolyse des 2,5-Diphenyl-tetrazols (II, R und R' = C₆H₅) in Anilin 75% (α-Anilinobenzal)-phenylhydrazin (IV), während in Phenylpropionsäure-äthylester 84% 1,3,5-Triphenyl-pyrazol-4-carbonsäure-äthylester (V) erhalten wurden.



IV

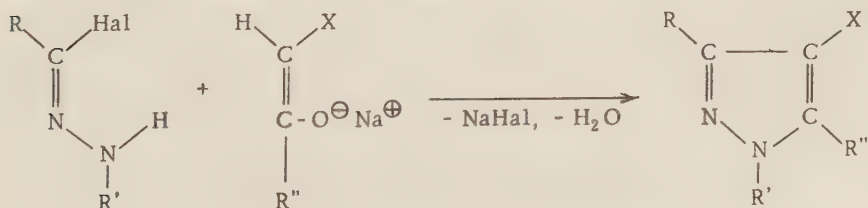


V

Nahezu gleichzeitig fand ich in der Dehydrohalogenierung von Carbonsäure-hydrazidhalogeniden (VI) eine weitere allgemeine Methode zur Erzeugung des Nitril-imin-Systems (III) ^{8, 9, 11, 12}), die der Darstellung der Nitril-oxyde aus Hydroxamsäurechloriden ¹³) analog verlief. Da die Abspaltung des Halogenwasserstoffs bereits bei Raumtemperatur mit ausreichender Geschwindigkeit stattfand, konnten hier auch niedrigsiedende und zersetzliche Dipolarophile eingesetzt werden.

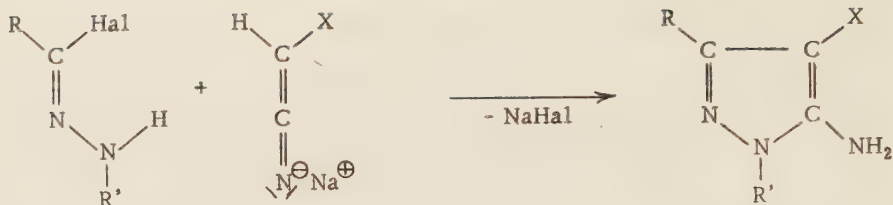
Die aromatischen Hydrazidhalogenide wurden durch Halogenierung der entsprechenden Aldehyd-hydrazone ¹⁴) bzw. aus den Carbonsäure-hydraziden mit Phosphorpentachlorid ^{15, 11, 12}) gewonnen. Azokupplungen mit Diazoessigester ¹⁶) oder mit geeigneten α -Halogenketonen ¹⁷) und α -Halogen-carbonsäuren ¹⁸) (JAPP-KLINGEMANN-Reaktion) führten zu den Hydrazidhalogeniden aliphatischer Carbonsäuren.

R. FUSCO und Mitarbeiter hatten bereits Carbonsäure-hydrazidhalogenide mit den Salzen CH-acider Verbindungen sowie einigen Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff enthaltenden Mehrfachbindungssystemen in alkoholischer Lösung umgesetzt. So erhielten sie aus der Reaktion mit β -Ketosäure-nitrilen, Estern und -amiden ^{19, 20}) und mit β -Diketonen ^{20, 21}) substituierte Pyrazole, während die



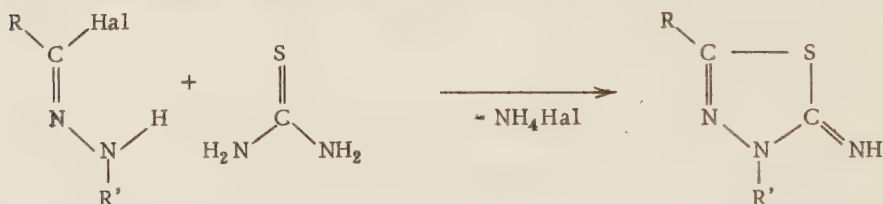
(X = -CN, -CO₂R''', -CONH₂, -COR''')

Umsetzung mit α -Cyano-carbonsäureamiden und Malodinitril ²²) 5-Aminopyrazole ergab.



(X = -CONH₂, -CN)

Mit Thioharnstoff und seinen Derivaten^{23, 24}), Alkalicyanaten und -rhodaniden²³), Selenocyanaten²⁵), Amidinen²³), Xanthogenaten und Salzen des Thiokohlensäureesters^{25, 26}) wurden verschiedene Heterocyclen, so z.B. mit Thioharnstoff 2-Imino-1.3.4-thiadiazoline, gewonnen.



Die italienischen Autoren vermuteten in der nukleophilen Substitution des Halogens den Primärschritt der Reaktion, dem sich die Cyclisierung des offenkettigen Zwischenproduktes anschliessen sollte. In späteren Arbeiten^{20, 27}) deuteten sie die Möglichkeit einer "Isodiazo"-Zwischenstufe an, ohne jedoch auf den Ablauf des Ringschlusses einzugehen. Der Mechanismus dieser Reaktionen erscheint auch heute noch ungeklärt.

Demgegenüber verlief die Freisetzung des Nitrilimins mit Triäthylamin übersichtlicher: Die Lösung des Hydrazidhalogenids schied schon wenige Sekunden nach Zugabe der Base das in Benzol oder Tetrahydrofuran unlösliche Triäthylammoniumhalogenid aus, dessen Menge den Fortschritt der Reaktion abschätzen liess. In der Regel war die Abscheidung nach einigen Stunden beendet.

1) Reaktionen aromatischer Hydrazidhalogenide

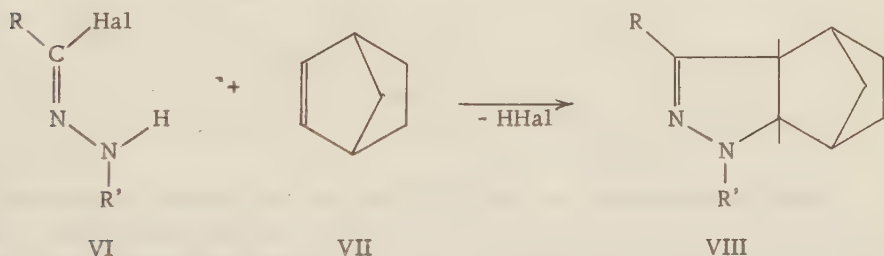
a) Gespannte Doppelbindungen

Die infolge der Winkelspannung besonders energiereiche Doppelbindung des Bicyclo-[2.2.1]-heptens-(2), deren grosse Reaktionsneigung sich in der erhöhten Hydrierungswärme²⁸) und der leichten Anlagerung von Phenylazid²⁹) eindrucksvoll zeigt, erwies sich auch für die 1.3-Dipolare Addition der Nitrilimine als be-

sonders geeignet. Am Beispiel der Umsetzung des Benzphenylhydrazidchlorids (VIa) mit Norbornen (VII) sammelte ich Erfahrungen über die zweckmässigsten Reaktionsbedingungen.

Aus einem Ansatz von Benzphenylhydrazidchlorid (VIa) mit 2.7 Äquivv. Norbornen (VII) in abs. Benzol bei Raumtemperatur wurden 17 Stdn. nach Zugabe des Triäthylamins 99% der erwarteten Menge an Triäthylammoniumchlorid isoliert; die Ausbeute an Addukt (VIIIa) betrug 85% d.Th. Bei einem anderen Versuch waren nach 2 Stdn. bereits 86% Hydrochlorid ausgefallen.

Bemerkenswerterweise war die Geschwindigkeit der Chlorwasserstoff-Abspaltung von der Natur und der Additionsneigung des Dipolarophils abhängig. Wurde Benzphenylhydrazidchlorid (VIa) allein mit Triäthylamin in abs. benzolischer Lösung umgesetzt, so ging die Ausscheidung des Salzes langsamer und unter stärkerer Verfärbung vonstatten; nach einem Tag hatte sich die Hälfte abgeschieden, und erst nach 2 Wochen konnte die theoretische Menge isoliert werden. Daher wurde der Dipolarophil regelmässig in 2-5fachem Überschuss eingesetzt.



VI a $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{Hal}=\text{Cl}$

b $\text{R}=4'-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{Hal}=\text{Cl}$

c $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}'=2'',4''-\text{Br}_2-\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Hal}=\text{Br}$

VIII a $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$

b $\text{R}=4'-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$

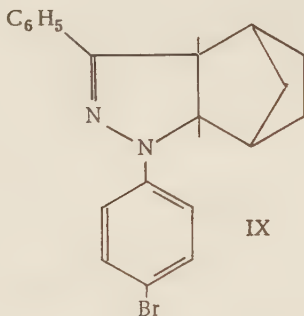
c $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}'=2'',4''-\text{Br}_2-\text{C}_6\text{H}_3$

In Tetrahydrofuran als Lösungsmittel wurden unter den gleichen Bedingungen 81% d.Th. VIIIa erhalten. In einem weiteren Versuch wurde wässriges Alkali zur Abspaltung des Chlorwasserstoffs verwendet; eine benzolische Lösung von Benzphenylhydrazidchlorid und überschüssigem Norbornen wurde mit 12proz. Kalilauge 8 Stunden geschüttelt. Auch hier konnte das Pyrazolin VIIIa zu 76% d.Th. isoliert werden. Es fluoreszierte, vor allem in Lösung, intensiv blaugrün; diese für 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazoline charakteristische Fluoreszenz³⁰⁾ wurde bei den Addukten der Olefine regelmässig beobachtet.

Erhöhte Reaktionstemperatur führte zur Steigerung der Ausbeute. Ein Ansatz in abs. Benzol lieferte in der Siedehitze unter sonst gleichen Bedingungen 94% d.Th. VIIIa. Die meisten Reaktionen wurden daher auf dem siedenden Wasserbad

ausgeführt. Die Lösung der Komponenten wurde durch den Rückflusskühler mit Triäthylamin versetzt und einige Std. erhitzt. Am nächsten Tag wurde vom ausgeschiedenen Triäthylammoniumchlorid abgesaugt und vom Lösungsmittel befreit. Das überschüssige Dipolarophil konnte in den meisten Fällen bei vermindertem Druck abdestilliert und zurückgewonnen werden. Umkristallisieren, Destillieren oder Sublimieren lieferte dann das reine Produkt.

Das Pyrazolin VIIIa wurde mit Brom in Chloroform zu dehydrieren versucht. Aus der Umsetzung mit 1 Mol Brom, die unter Erwärmung und kräftiger Rotfärbung stattfand, konnte jedoch nur ein hellgelbes Substitutionsprodukt gewonnen werden, vermutlich IX.



Dieser Reaktionsverlauf, auf den schon die Farbe des Produktes IX schliessen liess (das erwartete Pyrazolin sollte farblos sein!), wurde durch Vergleich der Spektren der Verbindungen VIIIa und IX bestätigt. Das Infrarotspektrum der Verbindung IX zeigte bei weitgehender sonstiger Übereinstimmung mit dem Spektrum der Substanz VIIIa bei 825 und 800 cm^{-1} zwei neue mittelstarke Banden der CH-Waggungsschwingung des p-disubstituierten Kerns, während die Intensität der Monosubstitutionsbanden deutlich geringer war. Die Ultraviolettpektren unterschieden sich, wie zu erwarten, nur geringfügig.

Das Pyrazolin VIIIb wurde aus der Reaktion von p-Chlorbenzphenylhydrazidchlorid (VIb) mit Norbornen (VII) in benzolischer Lösung zu 88% d.Th. erhalten.

Benzo-[2,4-dibromphenyl]-hydrazidbromid (VIc) ¹⁴⁾ ergab mit Norbornen das blassgelbe Addukt VIIC, das keine Pyrazolin-Fluoreszenz ³⁰⁾ zeigte. Vor allem das langwellige Maximum seines UV-Spektrums ist hypsochrom verschoben. Das Bromatom in ortho-Stellung verhindert offenbar die Ausbildung eines ebenen chromophoren Systems.

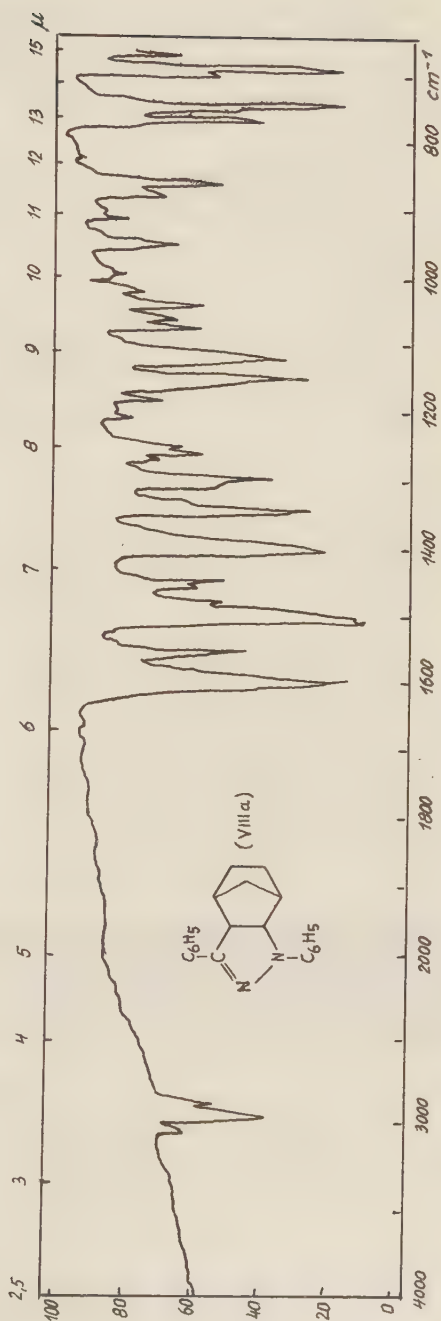
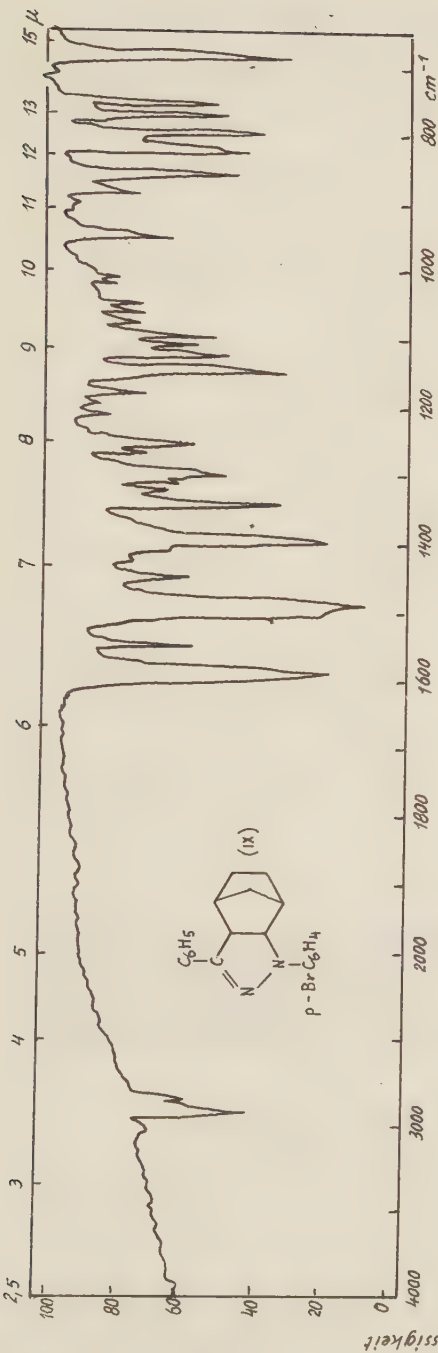
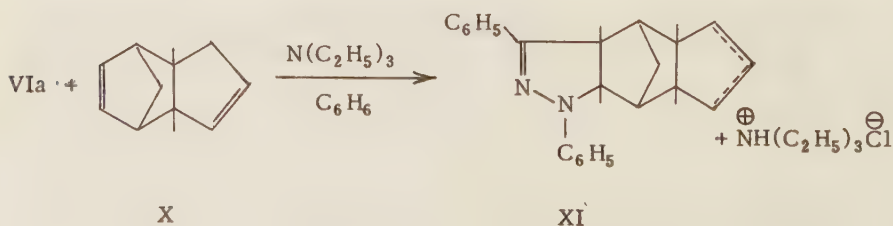


Tabelle 1 Additionen an das Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-System

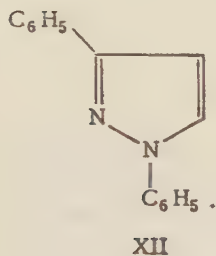
Hydrazid-halogenid	Dipolarophil	Lösgs.-mittel	Temp.	Ausb. % d.Th.	Addukt Formel	Schmp.
VIa	Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)	C ₆ H ₆	20°	85	VIIIa	171-172°
VIa	"	C ₆ H ₆	80°	94	VIIIa	"
VIa	"	THF	20°	81	VIIIa	"
VIa	"	$\frac{C_6H_6}{KOH}$	20°	76	VIIIa	"
VIb	"	C ₆ H ₆	80°	88	VIIIb	165,5-167°
VIc	"	C ₆ H ₆	20°	72	VIIIc	114-115°
VIc	"	C ₆ H ₆	80°	79	VIIIc	"
VIa	Dicyclopentadien	C ₆ H ₆	20°	83	XI	175-176°
VIa	"	C ₆ H ₆	80°	87	XI	"
VIa	Bicyclo-[2.2.1]-heptadien-(2,5)	C ₆ H ₆	65°	79 +6	XIV XV	133-135° ~ 320°
VIa	endo-cis-Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid	C ₆ H ₆	80°	55	XVII	279-281°

Wie Norbornen enthält auch Dicyclopentadien (X) eine gespannte Doppelbindung, die es für die 1,3-Dipolare Addition geeignet macht. Die bei 20° bzw. 80° mit VIa durchgeführte Reaktion gab das einheitliche Addukt XI in hellgelben, grünlich fluoreszierenden Kristallnadeln in Ausbeuten von 83 bzw. 87% d.Th.:

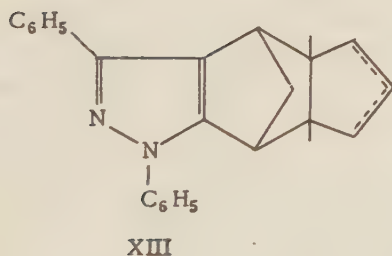


Die Lage der C-C-Doppelbindung im Cyclopentenring des Pyrazolins ist nicht bekannt. Da ein richtender Effekt dieser Doppelbindung des Dicyclopentadiens auf die 1.3-Dipolare Addition schwer erkennbar ist, muss die Möglichkeit einer isomorphen Vertretbarkeit der beiden Doppelbindungsisomeren im Kristall erwogen werden.

Um die Pyrazolinstruktur des Produktes zu beweisen, wurde zunächst katalytisch zu dehydrieren versucht. Nach $3\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen mit 5proz. Platin-Kohle auf $300-315^{\circ}$ wurde neben unverändertem Ausgangsmaterial eine kleine Menge farbloser Nadeln vom Schmp. $83-84^{\circ}$ erhalten, die als 1.3-Diphenyl-pyrazol (XII) identifiziert werden konnten. Somit hatte eine dehydrierende Abspaltung des alicyclischen Molekülteils stattgefunden. Behandlung mit 1.4 Mol Schwefel bei $200-250^{\circ}$ führte zu dem gleichen Produkt in 46proz. Ausbeute.



Schliesslich gelang die Dehydrierung mit überschüssigem Chloranil in siedendem Xylol. Das wohl noch etwas XI enthaltende Rohprodukt XIII (30% d.Th.) war erst nach häufigem Umlösen farblos und ohne Fluoreszenz.

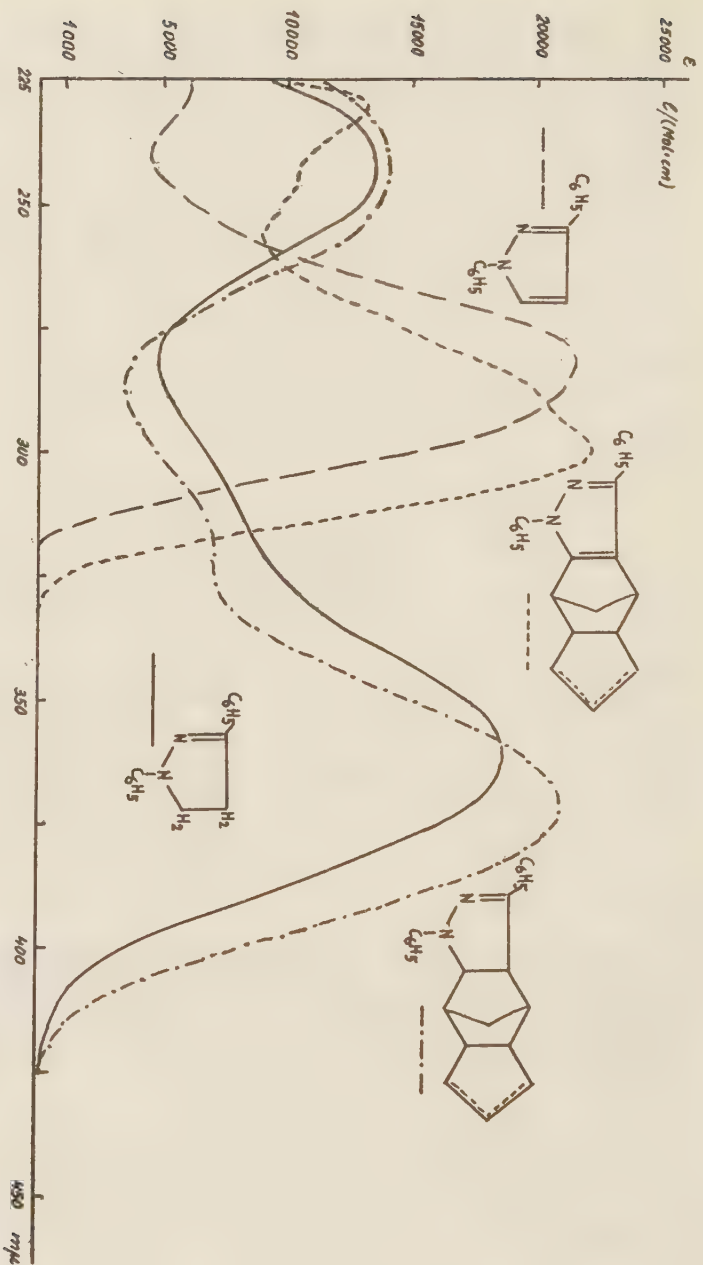


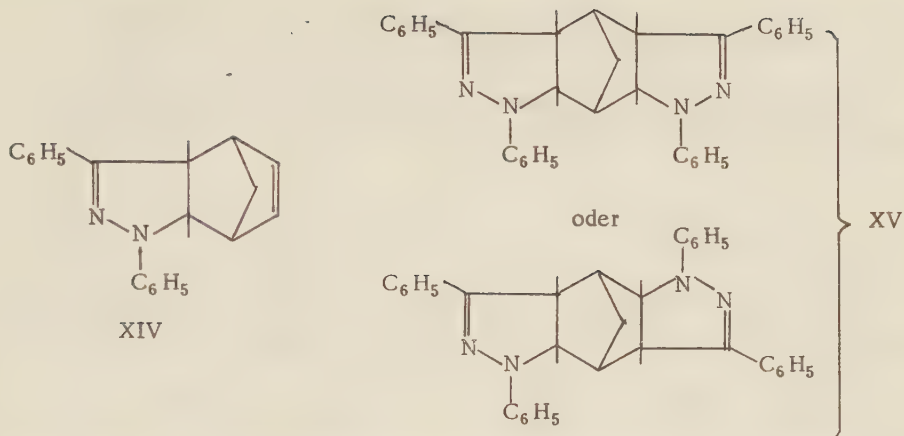
Der Vergleich der UV-Spektren von XI und XIII mit den Spektren von 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin und 1.3-Diphenylpyrazol (s. Abb. 2) bestätigte den Übergang vom Pyrazolin zum Pyrazol, der hier offensichtlich durch zunehmende Ringspannung im alicyclischen Teil des Moleküls erschwert war.

Bei der Umsetzung von VIa mit Bicyclo-[2.2.1]-heptadien-(2.5) wurden, um eine doppelte Addition an das Dien zurückzudrängen, 13 Moläquiv. des Dipolarophils verwendet. Wegen der Zersetzlichkeit des Adduktes XIV wurde bei nur 65° gearbeitet.

Abb. 2 UV-Spektren von

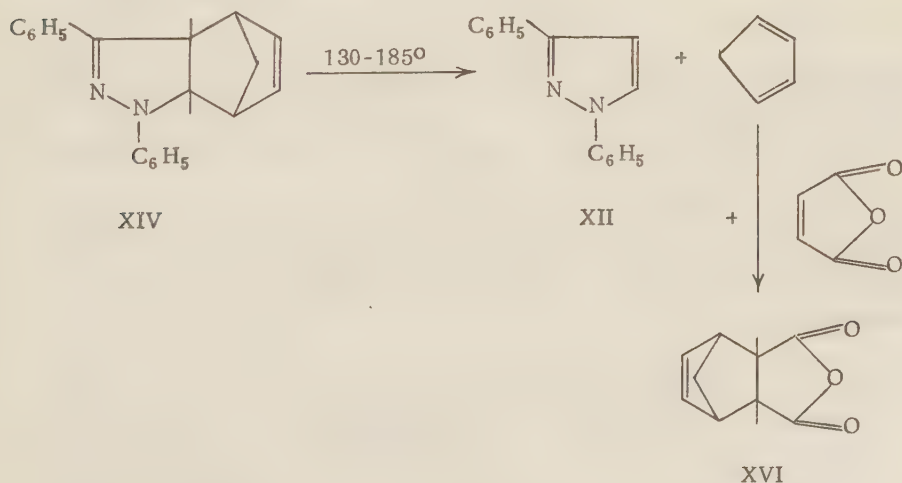
1. 3-Diphenyl-4,8-methano-3a,4,4a,7a,8,8a-hexahydro-indeno-[5,6-c]-pyrazol (XI),
1. 3-Diphenyl-4,8-methano-4,4a,7a,8,8-tetrahydro-indeno-[5,6-c]-pyrazol (XIII),
1. 3-Diphenyl-pyrazol (XII) und 1. 3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (XLIII) in Chloroform.





Neben 79% d.Th. am einfachen Pyrazolin XIV wurden 6% des Doppeladduktes XV isoliert; welche der beiden in diesem Fall möglichen Strukturen vorliegt, wurde nicht geklärt. Die Addukte XIV und XV sind grünlichgelb und zeigen die deutliche grünlich-blaue Fluoreszenz der Pyrazoline ³⁰).

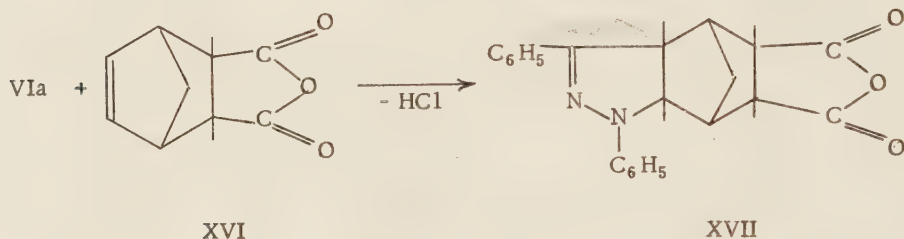
Die Kristalle des einfachen Adduktes XIV begannen bei 120° zu sintern und zersetzten sich bei 133-135° unter starker Gasentwicklung. Beim Erhitzen auf 130-185° wurden 77% d.Th. an Cyclopentadien gefasst, das in einer Retrodien-synthese gebildet wurde:



Es wurde mit Maleinsäureanhydrid in endo-cis-Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (XVI) übergeführt und als solches identifiziert.

Bei der HV-Destillation des Rückstandes wurden 98% d.Th. 1,3-Diphenylpyrazol (XII) erhalten. Die Struktur des Adduktes XIV ist somit gesichert.

Endo-cis-Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (XVI) ergab mit Benzphenylhydrazidchlorid (VIa) das Pyrazolin XVII in 55% d.Th.

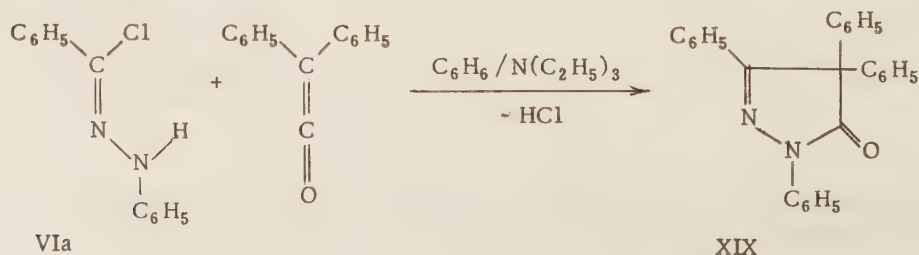


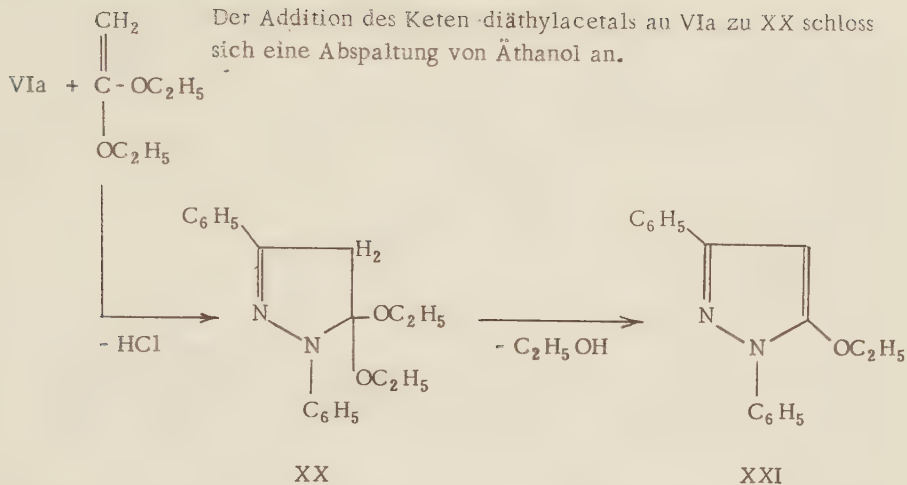
b) Nichtkonjugierte Olefine, Diphenylketen und Ketenacetal

Die Additionsneigung der isolierten Doppelbindung ist geringer als die der gespannten Systeme. Während Cyclopenten mit Benzphenylhydrazidchlorid in Benzol/Triäthylamin eine 78proz. Ausbeute des Pyrazolins XVIII erbrachte, dessen Struktur nach Analysen- und Spektraldaten gesichert erscheint, konnte mit Cyclohexen unter den gleichen Bedingungen kein kristallisiertes Produkt erhalten werden. Die Ausscheidung des Hydrochlorids war in diesem Fall selbst nach 4 Tagen noch unvollständig und betrug nur 79% d.Th. Die dunkelrote

Reaktionslösung zeigte keine Pyrazolin-Fluoreszenz. Bei Verwendung des Dipolarophils als Lösungsmittel gelingt es aber, wie H. KNUPFER inzwischen fand ^{11, 12}), auch mit Cyclohexen und einigen weiteren Olefinen Additionen durchzuführen.

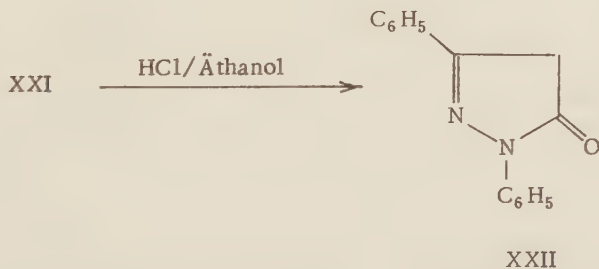
Die Umsetzung von VIa mit Diphenylketen führte zu einem uneinheitlichen Produkt. Für eine zu 24% d.Th. isolierte orange-gelbe, kristalline Komponente ist aufgrund der Analysenwerte und des IR-Spektrums (Carbonylschwingung bei 1708 cm^{-1}) die Struktur XIX, deren endgültige Bestätigung noch aussteht, am wahrscheinlichsten.





Das zu 79% d.Th. isolierte farblose Produkt (XXI) besitzt das UV-Spektrum der 1.3-Diphenyl-pyrazole (s. Abb. 3).

Die Orientierung wurde durch energische saure Hydrolyse bewiesen: In 75proz. Ausbeute wurde 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolon-5 (XXII) gefasst, das sich mit einem authentischen Präparat aus Benzoylessigester und Phenylhydrazin ³¹⁾ identisch erwies.



c) Konjugierte Alkene

Die Addition des Benzphenylhydrazidchlorids (VIa) an Butadien in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur führte in hoher Ausbeute zum kristallinen 1.3-Diphenyl-5-vinyl- Δ^2 -pyrazolin (XXIII), das mit Choraniol zum 1.3-Diphenyl-5-vinylpyrazol (XXIV) dehydriert wurde. Die Oxydation des Öls ergab 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) (XXV), die mit einer durch Oxydation des 1.3-Diphenyl-5-methylpyrazols bereiteten Probe ⁹⁾ identisch war.

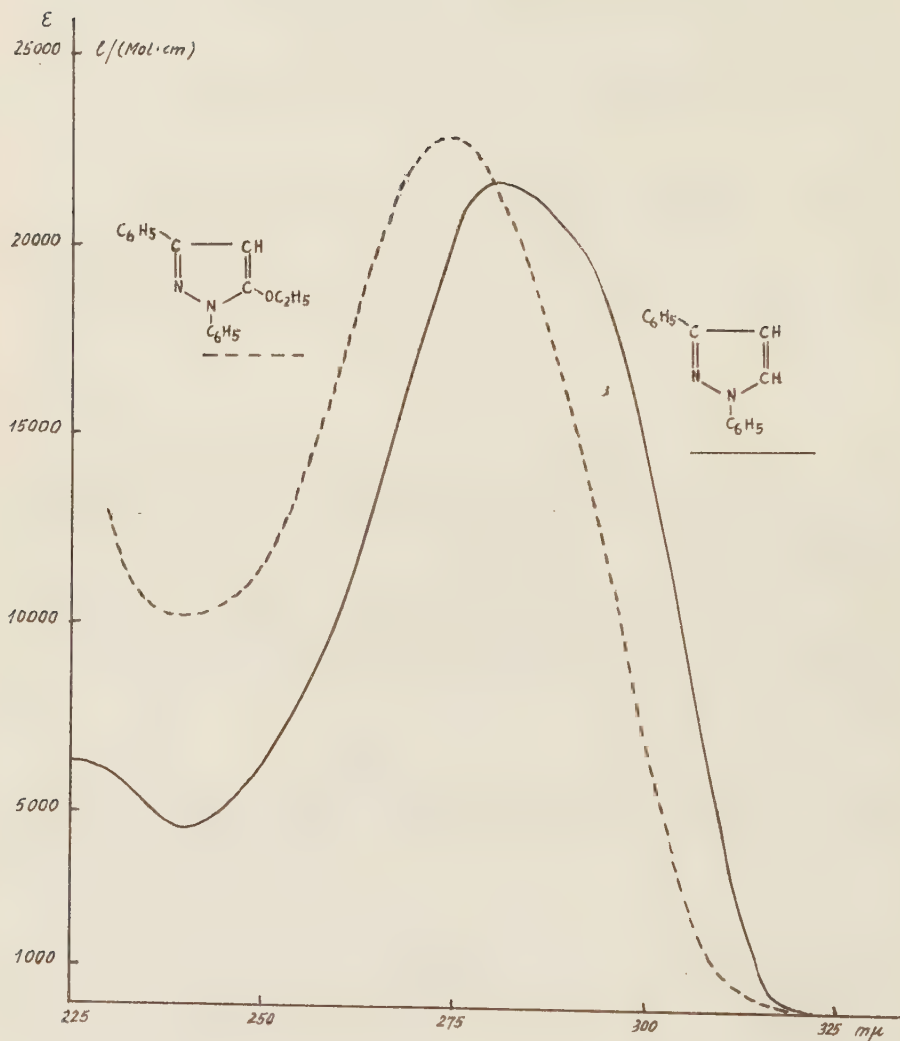


Abb. 3 UV-Spektren von
 1.3-Diphenyl-5-äthoxy-pyrazol (XXI) und
 1.3-Diphenyl-pyrazol (XII)
 (Lösungsmittel Chloroform)

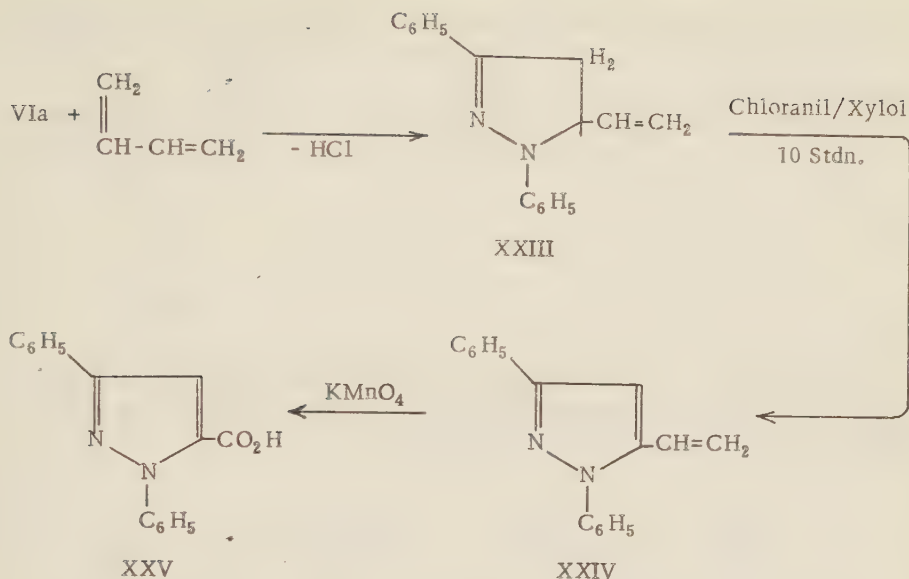
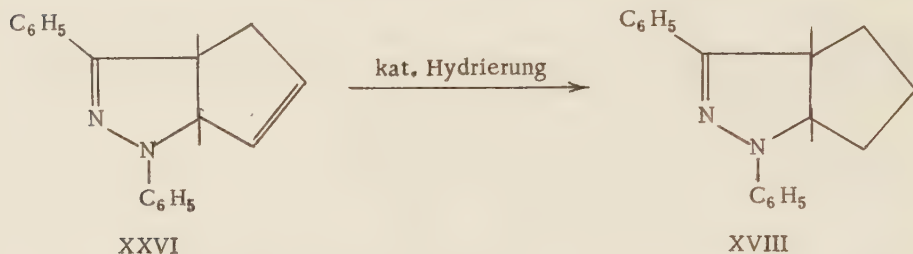


Tabelle 2 Additionen des Diphenylnitrilimins an konjugierte Alkene in benzolischer Lösung

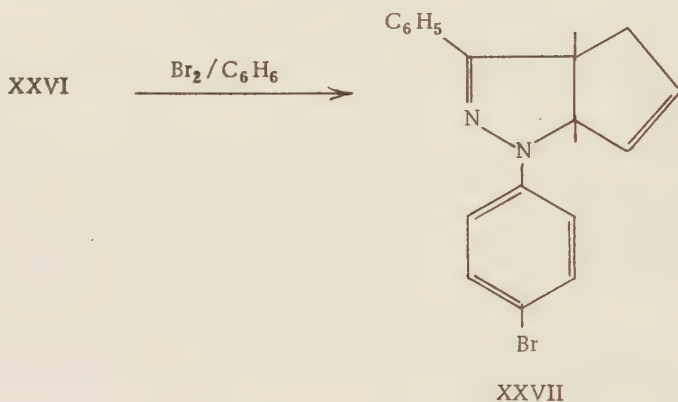
Dipolarophil	Temp.	Ausbeute % d.Th.	Addukt Formel	Schmp.
Butadien	20°	94	XXIII	76-77.5°
Cyclopentadien	20°	58	XXVI	183-184°
Cyclohexadien-(1,3)	80°	73	XXVIII	119,5-121°
Styrol	60°	88	XXX	137-138°
β -Isopropyl-styrol	80°	50	XXXI	129-130,5°
Inden	80°	78	XXXII	171-172°
1,2-Dihydronaphthalin	80°	75	XXXIII	151-152°
trans-Stilben	80°	86	XXXVI	166,5-168°
Acenaphthylen	80°	90	XXXVIII	255,5-257,5°

Um die Bildung von Nebenprodukten aus der Di- und Trimerisation des Dipolarophils zurückzudrängen, wurde Cyclopentadien in nur geringem Überschuß mit VIa umgesetzt. Die Struktur des in 58proz. Ausbeute erhaltenen Adduktes XXVI

wurde durch katalytische Hydrierung zum Cyclopenten-Addukt (XXVIII) bestätigt.

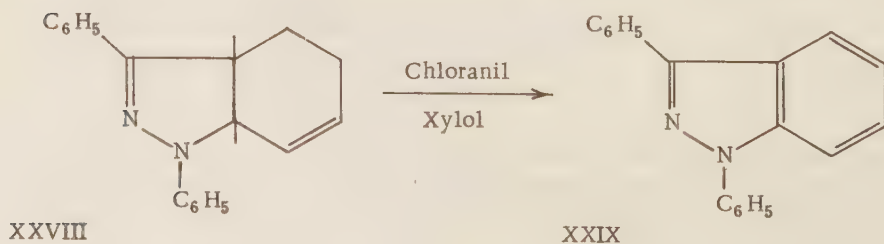


Die Umsetzung mit 1 Moläquivalent Brom führte zur Substitution der Phenylgruppe in 1-Stellung, wobei die olefinische Doppelbindung, deren Lage in Analogie zu XXIII formuliert wurde, erhalten blieb.

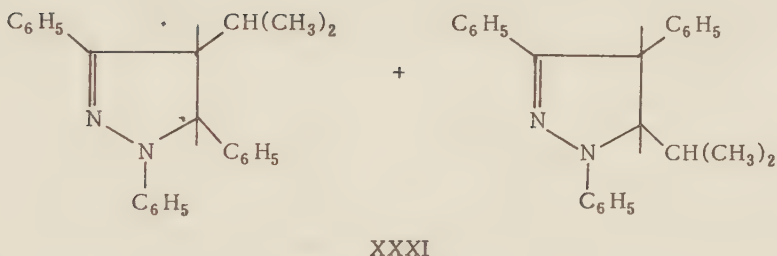
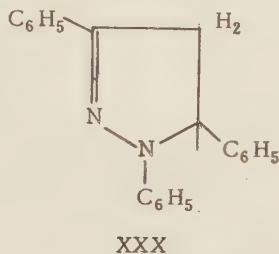


Das IR-Spektrum des bromhaltigen Produktes XXVII besaß eine neue starke Bande bei 820 cm^{-1} (CH-Wagging-Schwingung des p-disubstituierten Kernes).

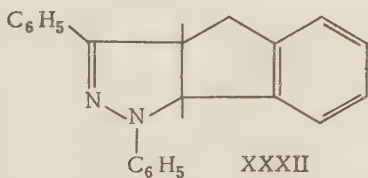
Die Struktur des Pyrazolins XXVIII aus Cyclohexadien-(1,3)³²⁾ und Benzphenylhydrazidchlorid wurde durch Dehydrierung zum 1,3-Diphenylindazol (XXIX) gesichert, letzteres mit einem authent. Präparat^{33, 34)} identifiziert.



Styrol ergab mit Benzphenylhydrazidchlorid bei 60° 88% grünlichgelbe Nadeln des 1.3.5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolins (XXX), das sich mit einem authentischen Produkt identisch erwies. Dieses wurde aus Dibenzoylmethan und Phenylhydrazin nach WISLICENUS³⁵⁾ über 1.3.5-Triphenylpyrazol durch anschließende Reduktion mit Natrium in Alkohol³⁶⁾ gewonnen.

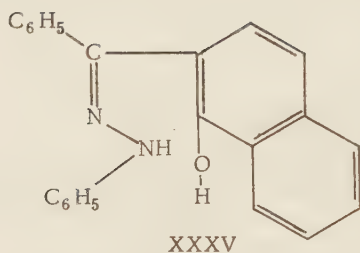
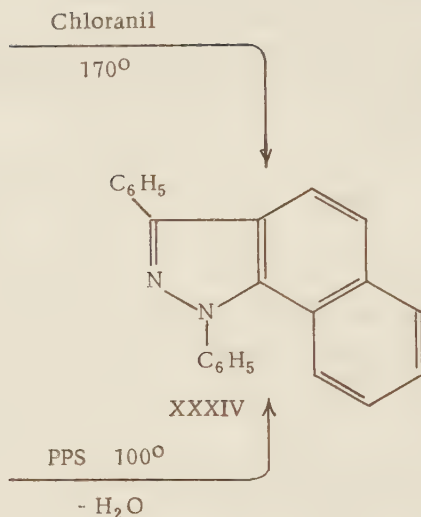
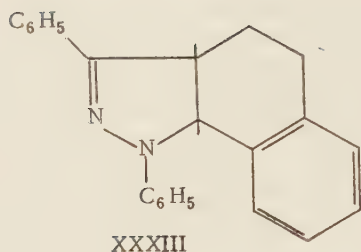


Das sterisch anspruchsvollere β -Isopropyl-styrol³⁷⁾ führte in nur 50proz. Ausbeute zu einem Pyrazolin-Gemisch (XXXI), dessen Hauptkomponente durch Kristallisation schmelzpunktrein erhalten wurde und zum Pyrazol dehydriert werden konnte. Die Orientierung der Substituenten konnte noch nicht geklärt werden.



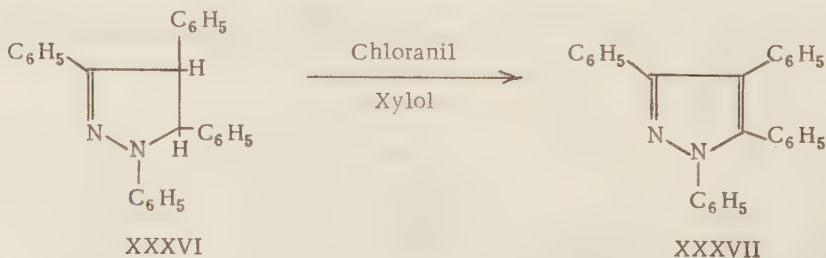
Auch aus Inden und Benzphenylhydrazidchlorid wurden grünlichgelbe Nadeln erhalten, denen in Analogie zu XXX die Struktur XXXII zukommen dürfte.

Das bei der Addition des 1.2-Dialins erhaltene Pyrazolin (XXXIII) zeigte keine Fluoreszenz³⁰⁾. Der ankondensierte Benzolring verhindert offenbar das Eindrehen der Phenylgruppe am Stickstoff in die Ebene des Pyrazolin-Systems (vgl. S. 8). XXXIII wurde mit Chloranil bei 170° zum 1.3-Diphenyl-naphtho-[1.2-c]-pyrazol (XXXIV) dehydriert, welches zum Vergleich unabhängig synthetisiert wurde:

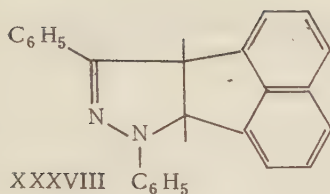


Das Phenylhydrazon des 2-Benzoyl-1-hydroxy-naphthalins ³⁸⁾ (XXXV) wurde mit Polyphosphorsäure bei 100° unter Cyclisierung dehydriert.

Bei dem aus der Reaktion mit trans-Stilben gewonnenen einheitlichen Produkt XXXVI blieb die trans-Lage der Phenylgruppen in Stellung 4 und 5 erhalten. Die Bildung eines diastereomeren 1,3,4,5-Tetraphenyl- Δ^2 -pyrazolins bei der Addition von cis-Stilben, die von H. KNUPFER durchgeführt wurde ^{11, 12)}, beweist die Stereospezifität der 1,3-Dipolaren Addition.



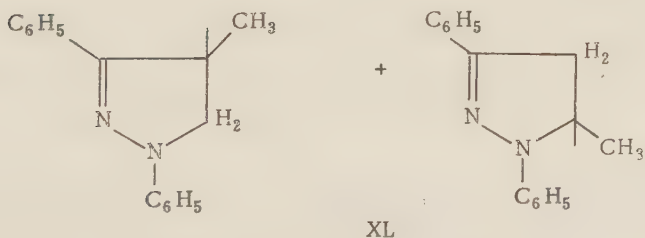
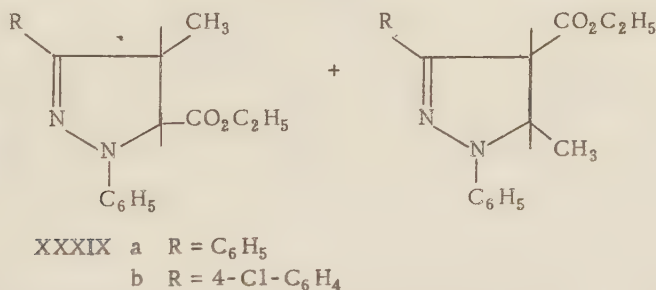
Beide Pyrazoline ließen sich zum 1,3,4,5-Tetraphenyl-pyrazol (XXXVII) dehydrieren.



Die etwas winkelgespannte Doppelbindung des Acenaphthylens trat leicht in Reaktion und ergab 90 % d.Th. XXXVIII.

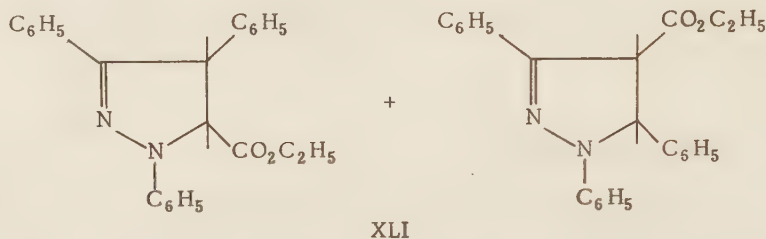
d) α . β -Ungesättigte Carbonester

Die Addition unsymmetrischer α . β -ungesättigter Carbonester ergab in jedem Fall ein uneinheitliches Produkt. Das aus Crotonsäure-äthylester mit VIa in hoher Ausbeute erhaltene gelbe, blau-fluoreszierende, ölige Pyrazolin-Gemisch XXXIXa konnte nicht durch Chromatographie zerlegt werden. Bei dem analog aus p-Chlor-benzphenylhydrazidchlorid (VIb) erhaltenen Öl dürfte es sich ebenfalls um ein Isomerengemisch (XXXIXb) handeln. Die Chloranil-Dehydrierung von XXXIXa ergab ein Pyrazol-Gemisch, dessen Trennung auch nicht gelang. Bei der alkalischen Verseifung von XXXIXa trat spontan Decarboxylierung ein,

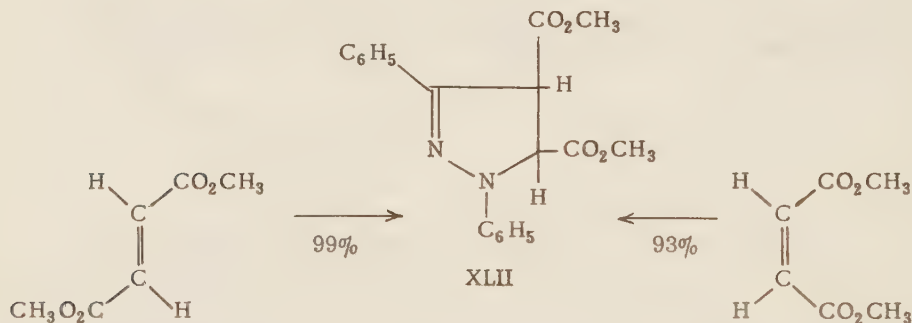


als deren Produkt neben einem Öl unscharf schmelzende gelbe Kristalle gefasst wurden, denen nach IR-Spektrum und Analyse Struktur XL zukam.

Versuche, das aus Zimtsäure-äthylester erhaltene kristalline Pyrazolin-Gemisch XLI durch Kristallisation oder Chromatographie zu trennen, scheiterten ebenfalls.



In fast theoretischer Ausbeute fiel das kristalline, einheitliche Addukt XLII des Fumarsäure-dimethylesters an.



Das gleiche Pyrazolin (XLII) wurde aus der Addition des Maleinsäure-dimethylesters in nur wenig geringerer Ausbeute erhalten. Dieser Befund widerspricht nicht dem Prinzip der Stereospezifität, da eine Umwandlung Maleinester $\rightarrow$ Fumarester unter dem Einfluss des Amins ³⁹⁾ möglich ist. Nachdem M. SEIDEL ^{9, 12)} unter anderen Bedingungen das erwartete diastereomere Pyrazolin fassen konnte, steht die sterische Zuordnung ausser Zweifel.

Die UV-Spektren der Pyrazoline (Tab. 3) stimmen - soweit sie aufgenommen wurden - gut miteinander und mit den Spektren zweier unabhängig synthetisierter Pyrazoline überein. Neben dem oben beschriebenen 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin (XXX) wurde als zweite Vergleichssubstanz 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (XLIII) ³⁶⁾ dargestellt.

Tabelle 3 Ultraviolett-Spektren der Pyrazoline in Chloroform

Maxima und Wendepunkte (+)

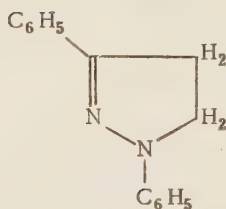
Formel Nr.	λ [m μ]	log ϵ	λ [m μ]	log ϵ	λ [m μ]	log ϵ
VIIIa	244	4.14	319	3.85	370	4.32
VIIIc	231	4.07	+ 324.5	4.12	347	4.29
	271	3.70				
IX	251	4.12	+ 334	4.08	371	4.40
XI	242	4.15	321	3.86	370	4.33
XIV	243	4.13	317	3.81	369	4.30
XV	244	4.39	+ 318	4.10	359	4.52
XVIII	241	4.12	+ 322	3.88	365	4.31
XXVI	242.5	4.11	319	3.86	367.5	4.31
XXX	240	4.20	+ 321	3.91	361	4.28
XXX (Vergl.-präp.)	241	4.20	+ 321	3.90	360	4.26
XXXII	239	4.15	+ 322	3.88	364	4.28
XLIII (Vergl.-präp.)	241	4.13	+ 314	3.92	357.5	4.27

Des weiteren sind all diese Pyrazoline blassgelb bis grüngelb gefärbt. Besonders in Lösung fluoreszieren sie (mit Ausnahme der bereits erwähnten sterisch gehinderten Typen) stark grün bis blau. Setzt man zur hellgelben Lösung in konz. Schwefelsäure etwas konz. Salpetersäure oder ein anderes Oxydationsmittel zu, so erhält man - häufig über grüne oder blaue Zwischenfärbungen - rotbraune, in einigen Fällen auch blaue oder grüne Lösungen ("KNORR'scher Pyrazolin-Test"⁴⁰)).

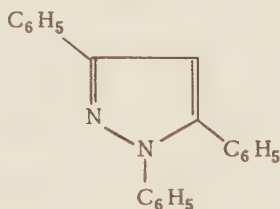
Eine ähnliche Reaktion auf 1-Aryl- Δ^2 -pyrazoline, bei der ein wenig der Substanz auf Filtrierpapier Bromdämpfen ausgesetzt wird⁴¹), war ebenfalls stets positiv: Die gelbe Farbe des Pyrazolins schlug nach intensiv grün oder bläulichgrün um.

e) Alkine

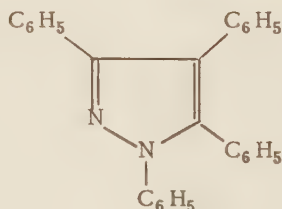
Da die Addition des Nitrilimin-Systems an die acetylenische Dreifachbindung direkt zum aromatischen Pyrazolring führt, sollten Alkine ganz besonders aktive Dipolarophile sein. Die mit Phenylacetylen und Tolan durchgeführten Additionen an das Diphenyl-nitrilimin ergaben jedoch in nur mässigen Ausbeuten von 56 bzw. 2.6% d.Th. die Pyrazole XLIV bzw. XLV.



XLIII



XLIV

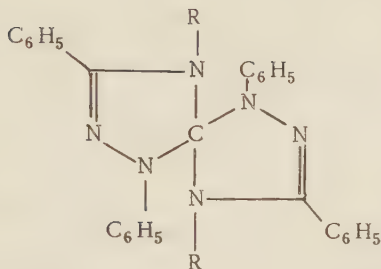


XLV

M. SEIDEL^{9,12}) erhielt dieselben Pyrazole aus der Thermolyse des 2,5-Diphenyl-tetrazols. In Tolan wurden 34% XLV gebildet; das Produkt der Thermolyse in Phenylpropionssäure-äthylester (84% d.Th.) konnte verseift und zu XLIV decarboxyliert werden.

f) Carbodiimide

Beide Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen der Carbodiimide erwiesen sich als dipolarophil. Die Umsetzung von Di-isopropyl- und Dicyclohexyl-carbodiimid mit VIa ergab 31 bzw. 46% d.Th. farblose Kristalle, die nach Analyse und kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmung die Spirostruktur XLVIa bzw. XLVIb besitzen.

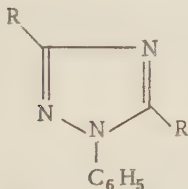


XLVI a R = CH(CH₃)₂
b R = cyclo-C₆H₁₁

g) Nitrile

Via und Benzonitril führten in Benzol/Triäthylamin zu 19% 1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol (XLVII), das auch bei der Thermolyse des 2.5-Diphenyl-tetrazols in Benzonitril gebildet wurde (M. SEIDEL⁹). Ein Versuch, die Eigenbasizität des Benzonitrils zur Freisetzung des Nitrilimins auszunutzen, war erfolglos: Nach 11stündigem Erhitzen auf 140° wurden 87% Via zurückgewonnen.

Bei der Synthese des Vergleichsmaterials wurde Phenylhydrazin mit 2 Mol Benzonitril unter der Einwirkung von Natrium zum Triazolring zusammengeschlossen⁴²).



Das in 52proz. Ausbeute gewonnene Addukt aus p-Chlorbenzphenylhydrazidchlorid (VIb) und p-Chlorbenzonitril wurde analog als 1-Phenyl-3,5-di-[p-chlorphenyl]-1,2,4-triazol (XLVIII) formuliert. Die UV-Spektren (Abb. 4) bestätigten diese Zuordnung.

XLVII R = C₆H₅

XLVIII R = p-Cl-C₆H₄

2) Reaktionen der Hydrazidchloride der Oxaläthylestersäure und der Brenztraubensäure

Das Phenylhydrazidchlorid der Oxaläthylestersäure (IL)^{43, 46} steht dem der Benzoessäure an Reaktivität kaum nach. Mit Norbornen (VII) wurden unter den üblichen Bedingungen 75 bis 84% d.Th. (Reaktionstemperatur 20 bzw. 80°) der grüngelben Nadeln L gewonnen.

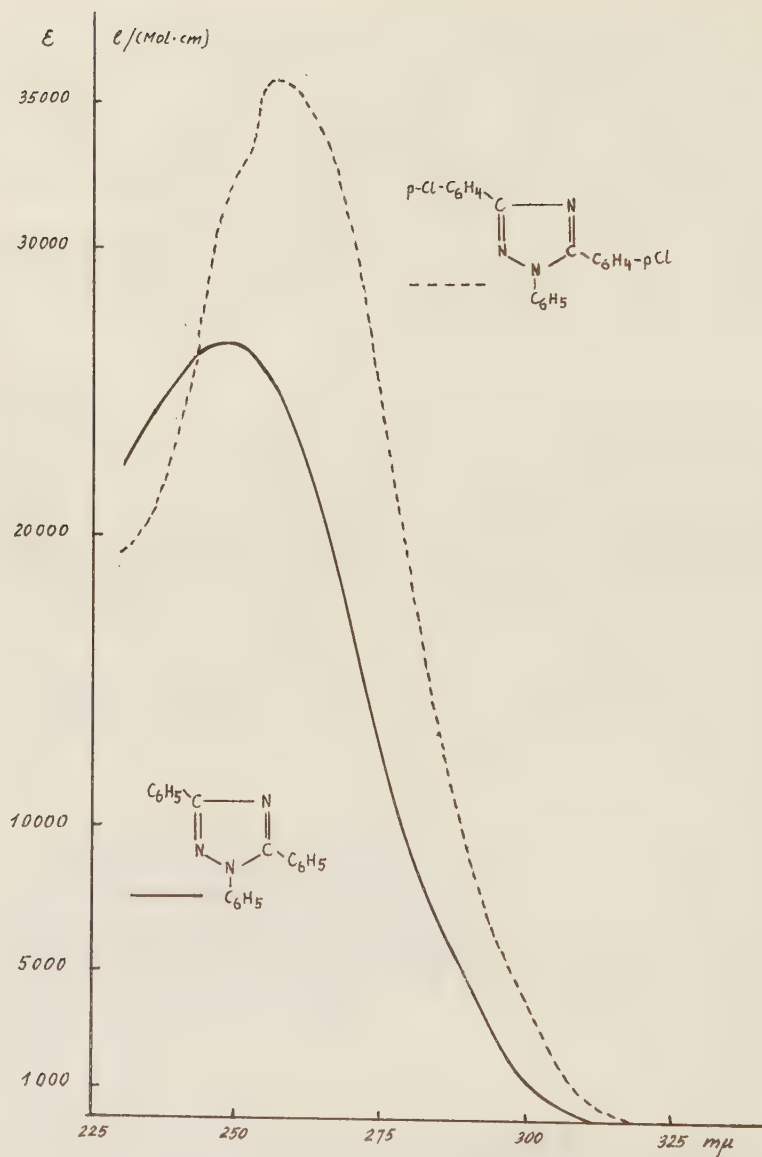
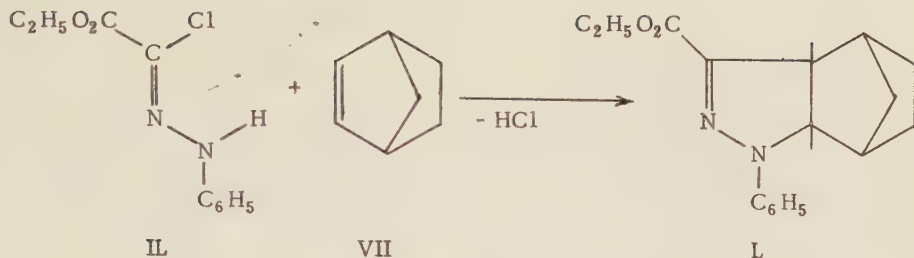
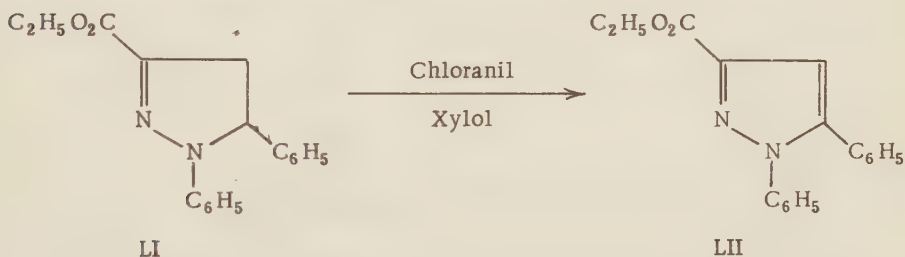


Abb. 4 UV-Spektren von
 1-Phenyl-3,5-di-[p-chlorophenyl]-1,2,4-triazol (XLVIII) und
 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol (XLVII)
 (Lösungsmittel Chloroform)

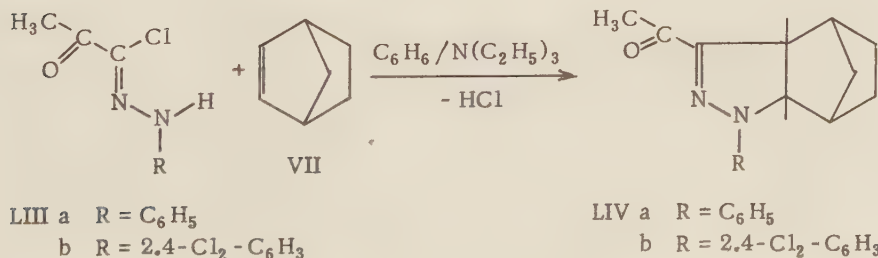


Das Oxalsäure-äthylester-p-nitrophenylhydrazidchlorid (IL, C_6H_4 -p- NO_2 statt C_6H_5 -) ¹⁶⁾ ergab im analogen Versuch kein Addukt (vgl. S. 30).

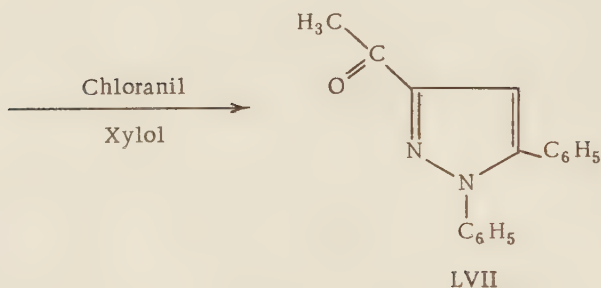
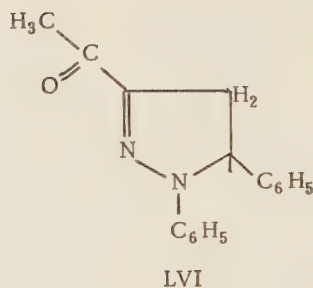
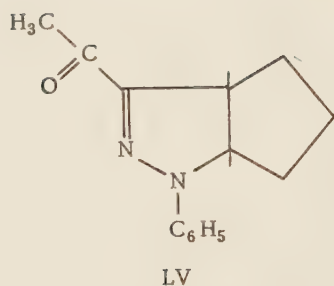
Die Struktur des mit Styrol erhaltenen Pyrazolins (LI) wurde durch Dehydrierung zum 1.5-Diphenyl-3-carbäthoxypyrazol (LII) bewiesen, welches aus Benzoylbrenztraubensäureester und Phenylhydrazin leicht erhältlich war ⁴⁴⁾.



Die Umsetzung der Hydrazidhalogenide LIIIa und LIIIb der Brenztraubensäure ¹⁷⁾ mit Norbornen (VII) erbrachte die kristallisierten Pyrazoline LIVa und LIVb.

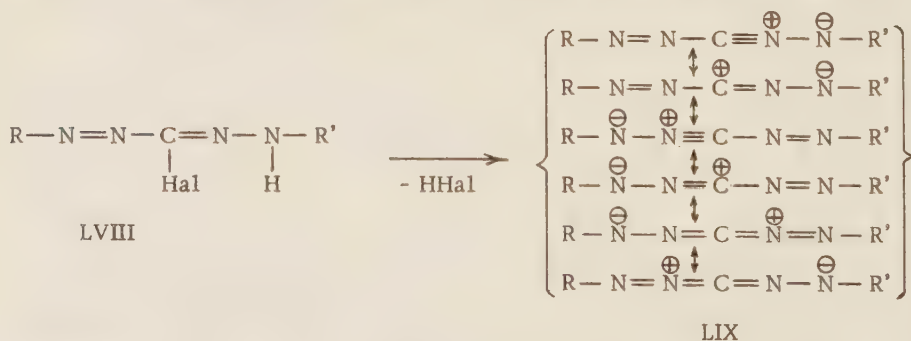


Von den ebenfalls dargestellten Addukten LV und LVI mit Cyclopenten und Styrol wurde das letztere zum bekannten 1.5-Diphenyl-3-acetylpyrazol (LVII) ⁴⁵⁾ dehydriert.

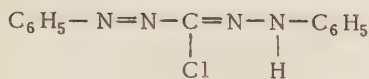


3) Reaktionen des Diphenylchlorformazans

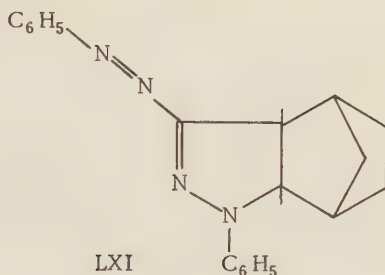
Die 3-Halogenformazane (LVIII), die nach Abspaltung des Halogenwasserstoffs ein symmetrisches Azonitrilimin-System (LIX) ergeben, verdienen wegen der hohen Mesomerie-Stabilisierung des 1.3-Systems besonderes Interesse.



Die Reaktionen des 1,5-Diphenyl-3-chlorformazans (LX) ¹⁸⁾ mit Norbornen und Styrol ergaben in Ausbeuten von 33-40 und 91% d.Th. die roten Nadeln der Pyrazoline LXI und LXII.

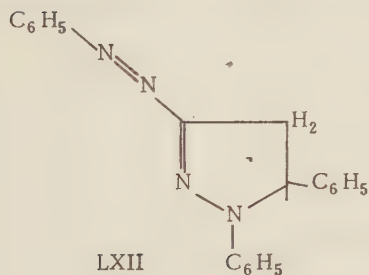


LX

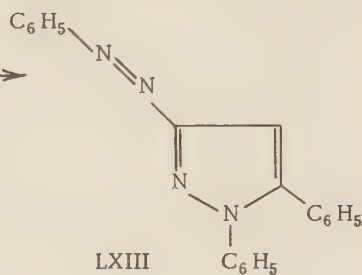
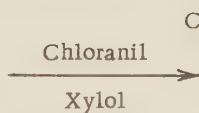


LXI

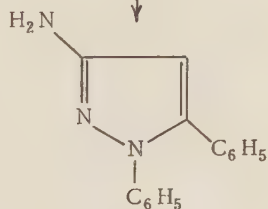
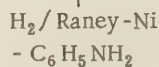
LXII wurde mit Chloranil zum orangegelben 1.5-Diphenyl-3-phenylazopyrazol (LXIII) dehydriert, das nach Überführung in das Amin LXIV diazotiert und zum bekannten 1.5-Diphenylpyrazol (LXV) ⁴⁴ reduziert wurde. Dieses war durch Verseifung und Decarboxylierung von LII (S. 27) leicht erhältlich.



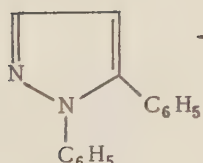
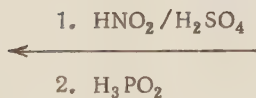
LXII



LXIII



LXIV



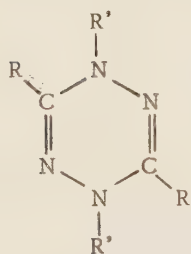
LXV

4) Reaktionen der Hydrazidhalogenide mit Triäthylamin

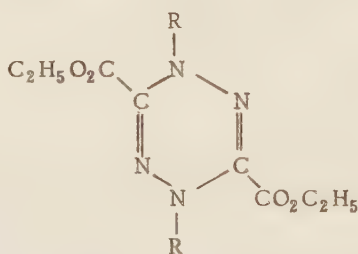
a) Bildung von Dihydrotetrazinen

Aus der Umsetzung der Hydrazidhalogenide mit Triäthylamin bei Raumtemp. konnten keine freien Nitril-imine isoliert werden. An ihrer Stelle wurden neben polymerem Material Dihydrotetrazine (LXVI) gefasst, die auch schon bei 1.3-Dipolaren Additionen als Nebenprodukte beobachtet worden waren ^{9, 11}). Diese Kopf-Schwanz-Dimerisation der Nitrilimine wird durch elektronenanziehende Substituenten im Rest R' (LXVI) begünstigt.

So wurden aus der Umsetzung des Oxaläthylestersäure-p-nitrophenyl-hydrazid-chlorids (IL, C₆H₄-p-NO₂ statt C₆H₅) ¹⁶) mit Triäthylamin in Anwesenheit von 3,5 Moläquivalenten Norbornen (VII) nur die orangeroten Kristalle des Dimeren LXVII gefasst, während das unsubstituierte Hydrazidhalogenid IL 75% des Pyrazolins L erbrachte. Als Lösungsmittel diente in beiden Fällen abs. Tetrahydrofuran.

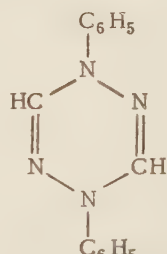


LXVI



LXVII R = p-NO₂-C₆H₄

LXVIII R = C₆H₅

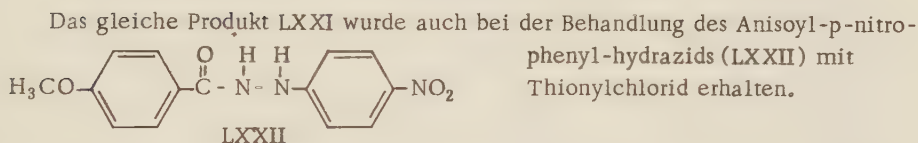
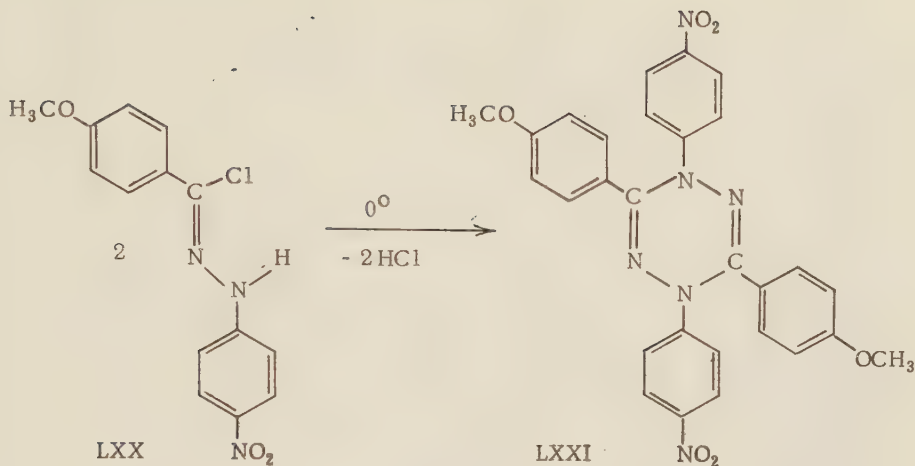


LXIX

Setzte man jedoch IL allein mit Triäthylamin in Tetrahydrofuran um, so trat auch hier Dimerisation ein. Abhängig von der Konzentration des Hydrazidhalogenids (IL; 0.25 bzw. 0.53 Mol/l) wurden die orangefarbenen Stäbchen des Dihydrotetrazins LXVIII in 31- bzw. 59proz. Ausbeute isoliert.

LXVIII wurde durch alkalische Verseifung und Decarboxylierung zum 1.4-Diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (LXIX) abgebaut, welches aus N-Phenylsydnon zum Vergleich synthetisiert wurde ⁴⁶).

In ähnlicher Weise wurden bei der Reaktion des Anisoyl-p-nitrophenyl-hydrazidchlorids (LXX), das aus Anisoyl-p-nitrophenyl-hydrazid (LXXII) und Phosphoroxychlorid bereitet wurde, mit Triäthylamin in Dimethylformamid 35% des Dimeren LXXI gebildet.



Die UV-Spektren dieser Dimeren (Abb. 5 u. 6) lassen keine eindeutigen Rückschlüsse auf ihre Struktur zu.

b) Bildung von Triazolen

Einen grundsätzlich anderen Verlauf nahmen die Reaktionen des Benzphenylhydrazidchlorids (VIa) und des p-Chlorbenzphenylhydrazidchlorids (VIb) mit Triäthylamin. Nach 1-2tägigem Erhitzen der benzolischen Lösung mit überschüssiger Base wurden neben viel nicht kristallisierbarem Material die entsprechenden 1.3.5-Triaryl-1.2.4-triazole XLVII und XLVIII von S. 25 zu 2 bzw. 26% d.Th. gefasst. Neben XLVIII wurden ausserdem weniger als 1% d.Th. p-Chlorbenzonitril und p-Chlorbenzanilid sowie zwei weitere, nicht identifizierte Produkte (vgl. exp. Teil) isoliert. Bei kürzeren Reaktionszeiten liess sich ein Teil des Ausgangsmaterials unverändert zurückgewinnen.

Die Bildung des Triazol-Systems wird möglicherweise durch 1.3-Dipolare Addition eines Nitrilimin-Moleküls an die C-N-Bindung eines zweiten eingeleitet, eine Reaktion, die in der Dimerisation der Nitriloxys zu 1.2.4-Oxdiazol-4-onen (Oxazoxime; LXXIII) ⁴⁷⁾ eine Parallele besitzt. Wie das hypothetische Zwischenprodukt LXXIV eine Spaltung unter Bildung des Triazols erleidet, ist ungeklärt.

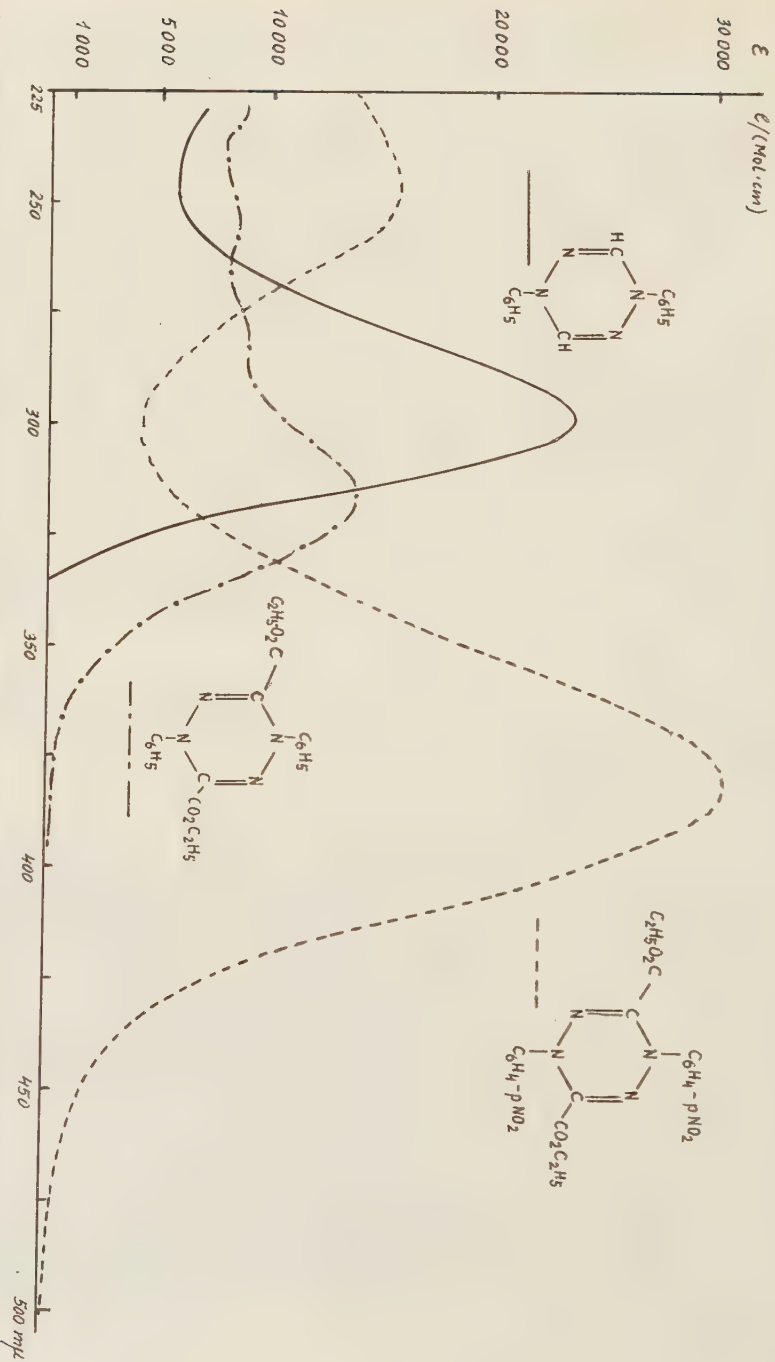


Abb. 5 UV-Spektren von 1,4-Di-[p-nitrophenyl]-3,6-dicarboxy-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (LXVII), 1,4-Diphenyl-3,6-dicarboxy-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (LXVIII) und 1,4-Diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (LXIX). (Lösungsmittel Chloroform)

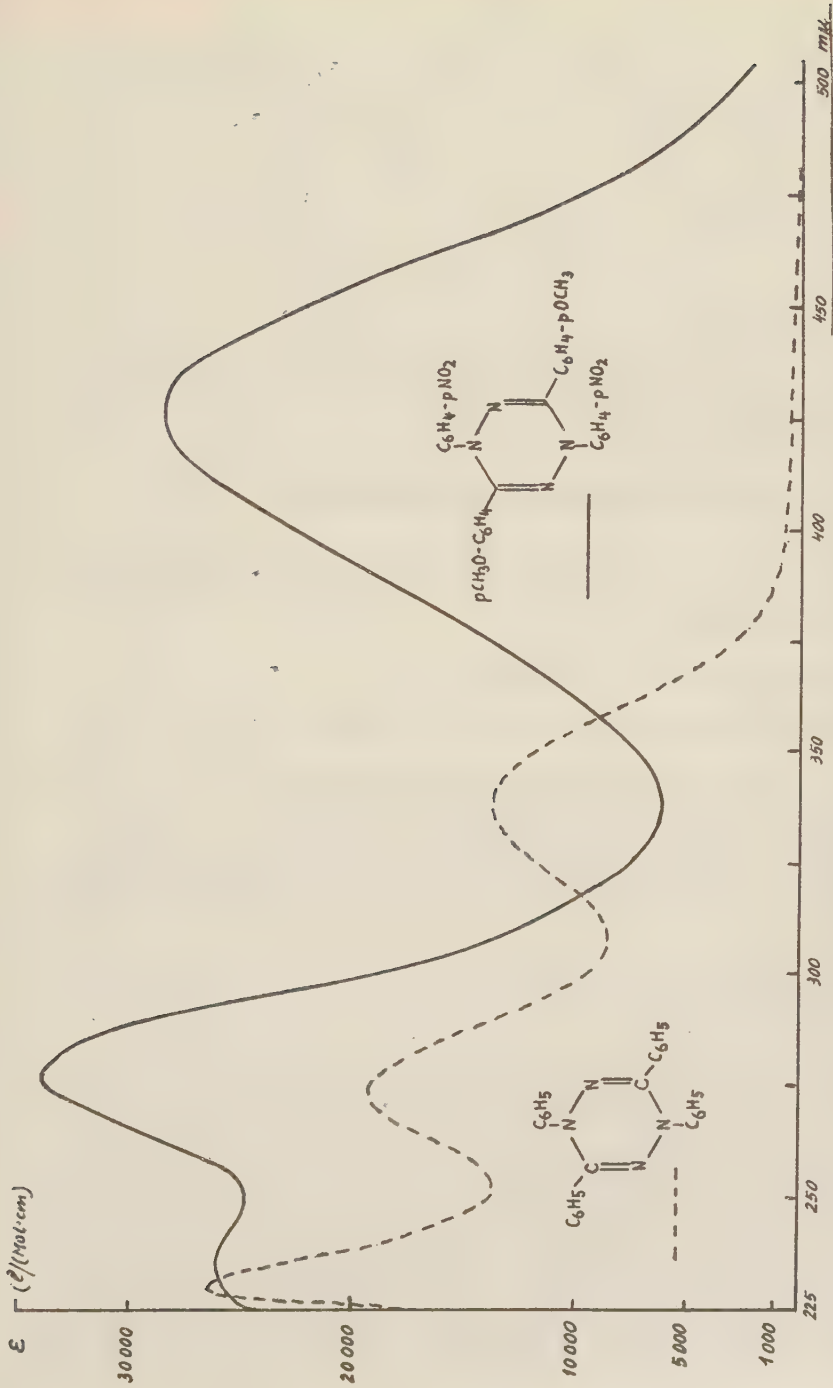
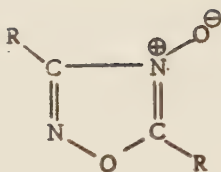
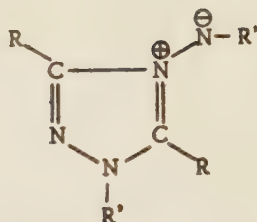


Abb. 6 UV-Spektren von 1,4-Di-[p-nitrophenyl]-3,6-di-[p-methoxyphenyl]-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (LXXI) und 1,3,4,6-Tetraphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin ⁵⁷. (Lösungsmittel Chloroform)



LXXIII



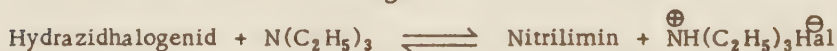
LXXIV

Eine weitere Möglichkeit bietet ein - mechanistisch ebenfalls ungeklärter - Übergang des Nitrilimins in das Nitril, das sich dann mit einer zweiten Molekel des Nitrilimins zusammenschliesst.

5) Mechanismus, Stereochemie und Orientierung der Additionen

Für die S. 7 erwähnte Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Halogenwasserstoff-Abspaltung aus dem Hydrazidhalogenid vom Dipolarophil bieten sich zwei Erklärungsmöglichkeiten.

1.) Es besteht ein mobiles Gleichgewicht:



Mit aktiven Dipolarophilen sollte dann das freie Nitrilimin schnell verbraucht und im gleichen Mass aus dem Hydrazidhalogenid nachgebildet werden. Die langsame Addition an träge Dipolarophile würde auch zu einer nur langsamen Gleichgewichtsverschiebung nach rechts führen. Ist kein Dipolarophil vorhanden, so würde das Nitrilimin in langsame Folgereaktionen höherer Ordnung eingehen

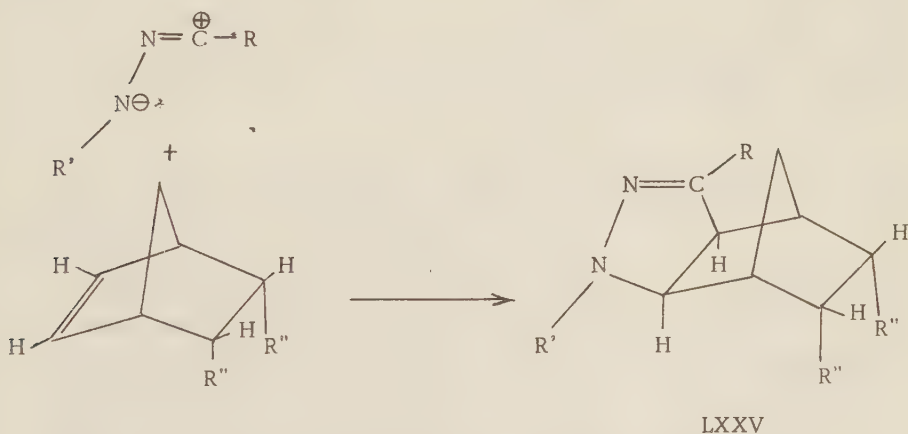
Die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration überschüssigen, löslichen Ammoniumsalzes sollte zur Klärung beitragen.

2.) Der Dipolarophil hat die Fähigkeit, sich bereits an der Abspaltung des Halogenwasserstoffs aus dem Hydrazidhalogenid irgendwie zu beteiligen und sie zu beschleunigen, worauf sich als Folgereaktion die Addition anschliesst. Zieht man hierbei eine vorgelagerte Wechselwirkung des Hydrazidhalogenid-Moleküls mit dem überschüssigen tertiären Amin, etwa über eine Wasserstoffbrücke, in Betracht, so wäre im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zweiter Ordnung die Abspaltung des Halogenwasserstoffs mit der Addition zum fünfgliedrigen Ring verbunden. Ob dabei das Diphenylnitrilimin als diskrete Zwischenstufe überhaupt auftritt, ist zweifelhaft.

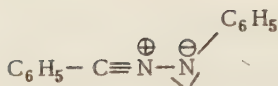
Gegenwärtig ist es noch nicht möglich, die Alternative zu entscheiden.

Leichter erscheint die Frage zu klären, ob die eigentliche Addition in einem einstufigen Prozess mit gleichzeitiger Ausbildung der beiden neu zu knüpfenden Bindungen verläuft oder ob in einer zweistufigen Reaktion zunächst ein offenkettiges Zwischenprodukt gebildet wird, das anschliessend zum Ring zusammengeslossen wird. Sprechen schon zahlreiche Analogien, z.B. die 1.3-Dipolaren Additionen des Phenylazids⁴⁸⁾ und des Diphenyldiazomethans⁴⁹⁾, deren RG-Werte sehr geringe Lösungsmittelabhängigkeit zeigen, für den Synchronprozess, so liegt ein entscheidendes Kriterium für einen cyclischen Übergangszustand im cis-Ab-
lauf der Additionen, der regelmässig beobachtet wurde.

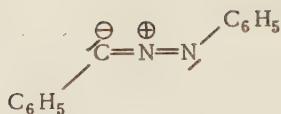
Nachdem am Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-System alle Diensynthesen⁵⁰⁾ und sehr wahrscheinlich auch die Phenylazid-Addition⁵¹⁾ in exo-Stellung erfolgen, sollte auch die Anlagerung der Nitrilimine zu exo-Addukten (LXXV) führen.



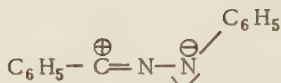
Für die Orientierung bei der 1.3-Dipolaren Addition scheinen sterische und elektronische Effekte bestimmend zu sein. Bei der Voraussage der Additionsrichtung von Verbindungen HX an das Nitrilimin-System (vgl. S. 4) hatte sich das Symbol LXXVIc regelmässig bewährt. So wäre bei der Addition der Acrylsäurederivate^{1, 9, 12)} und des Croton- und Zimtsäureesters der Eintritt der nucleophilen N-Funktion in die β -Position des Esters zu erwarten gewesen. Die umgekehrte Orientierung wurde jedoch teilweise oder sogar ausschliesslich (bei den Acrylsäurederivaten) beobachtet. Nachdem die kinetische Untersuchung der Diphenyldiazomethan-Addition an Olefine⁴⁹⁾ einen hohen Einfluss des Rauman-
spruchs des Dipolarophils erkennen liess, lag es nahe, auch hier sterische Fak-
toren für die unerwartete Additionsrichtung verantwortlich zu machen.



LXXVI a



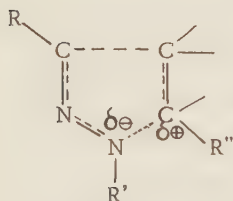
LXXVI b



LXXVI c

Energetische Erwägungen sowie eine Betrachtung der molecular orbitals lehren nun, dass von den beiden All-Oktett-Grenzformeln LXXVIa und LXXVIb die erstere mit grösserem Gewicht am Grundzustand beteiligt ist und dessen Geometrie vornehmlich bestimmt. Daher sollte die Addition an unsymmetrisch substituierte Äthylene so erfolgen, dass das höhersubstituierte Zentrum an den räumlich leichter zugänglichen Stickstoff gebunden wird, zumal Mehrzentrenprozesse für sterische Einflüsse besonders empfindlich sind.

Hierzu gesellen sich noch elektronische Effekte: Auch bei einem Synchronprozess werden nicht beide neu zu knüpfenden σ -Bindungen vollkommen gleichmässig geschlossen. Ist die Ausbildung der energetisch begünstigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung im Übergangszustand etwas weiter fortgeschritten, so kann eine Partialladung auf dem Kohlenstoffatom 5 durch einen mesomeriefähigen Substituenten R" stabilisiert werden. Diese Orientierung sollte also bevorzugt werden. Die höhere Reaktivität konjugierter Olefine lässt sich ebenfalls so erklären.



Bei Ketendiäthylacetal, Phenylacetylen und konjugierten Olefinen (vom Typ des Butadiens und des Styrols) wirken sterische und elektronische Effekte in der gleichen Richtung und führen zum 5substituierten Produkt. Der sperrige sekundäre Rest des β -Isopropylstyrols kompensiert bereits die elektronischen Faktoren, so dass beide Orientierungen verwirklicht werden. In ähnlicher Weise machen bei Zimtsäure- und Crotonsäure-äthylester die sterischen Ansprüche der Carboxygruppe die gegenläufigen elektronischen Einflüsse teilweise zunichte.

Bei der Addition der Nitrilimine an Heteroatome schliesslich sind die Unterschiede in den Bindungsenergien der neuen σ -Bindungen für die Orientierung massgebend.

Der Kohlenstoff des Nitrilimins tritt, wie auch M. SEIDEL für die Addition an Aldehyde, Isocyanate und Senföle fand ⁹⁾, regelmässig mit dem elektronegativeren Atom des Dipolarophils in Bindungsbeziehung.

Für die Reversibilität der 1.3-Dipolaren Addition der Nitrilimine liegen bisher keine Anhaltspunkte vor. Die thermische "Umaddition", d.h. die Übertragung der Nitrilimin-Komponente eines Adduktes auf ein im Überschuss zugefügtes Dipolarophil, gelang nicht: Das Cyclopenten-Addukt des Diphenylnitrilimins wurde nach mehrstündigem Rückflusssieden in Phenylacetylen quantitativ zurückgewonnen.

B. Experimenteller Teil

1) Darstellung der Carbonsäure-hydrazid-halogenide

Benzphenylhydrazidchlorid (VIa): Die Darstellung nach H.v. PECHMANN und L. SEEBERGER ¹⁵⁾ wurde durch Verwendung von Äther als Lösungsmittel verbessert (H. KNUPFER ^{11, 12)}).

p-Chlorbenzphenylhydrazidchlorid (VIb): In eine Lösung von 220 g Phenylhydrazin (2.0 Mol) in 1 Ltr. absolutem Äther wurden bei 0° unter kräftigem Rühren 175 g p-Chlorbenzoylchlorid (1.00 Mol) in 150 ccm absolutem Äther eingetropft. Nach Beendigung der 1stdg. Reaktion wurde der gelbe Brei noch 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Das beim Absaugen erhaltene farbl. Kristallpulver wurde getrocknet und zur Entfernung des Phenylhydrazin-hydrochlorids mit 1.5 Ltr. Wasser ausgekocht. Umkristallisieren aus 1000 ccm Äthanol + 200 ccm Aceton ergab 120 g p-Chlorbenzphenylhydrazid (49% d.Th.) in farbl. Blättchen mit Schmp. 191-193° (geringe Zers.). Aus der Mutterlauge wurden weitere 55 g (22% d.Th.) mit Schmp. 175-180° gewonnen. Nach dreimaligem Umlösen aus Äthanol und Trocknen im HV lag der Schmp. bei 193-195° (Braunfärbung).

(GW 245a) 3.813 mg Substanz, 1.600 mg H₂O, 8.850 mg CO₂

C ₁₃ H ₁₁ ClN ₂ O (246.7)	Ber. C	63.29	H	4.50
	Gef. C	63.34	H	4.69.

Auch hier war die Chlorierung in Lösung der Schmelze mit Phosphorpentachlorid überlegen. 12.3 g p-Chlorbenzphenylhydrazid (50 mMol) und 13 g Phosphorpentachlorid (62 mMol) wurden feingepulvert und 30 Min. in 25 ccm absolutem Äther unter Rückfluss erhitzt. Die fast klare grünlichgelbe Reaktionslösung wurde in eine Lösung von 15 g Phenol (0.16 Mol) in 50 ccm Äther eingefiltriert, wobei mit 50 ccm Äther nachgespült wurde. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad entwichen aus dem Filtrat grosse Mengen Chlorwasserstoff. Sobald sich die ersten blassgelben Kristalle abschieden, wurde abgekühlt und durch vorsichtiges Zufügen von 30 ccm Methanol ausgefällt. Nach Aufbewahren im Kühlschrank über Nacht wurde von 10.4 g p-Chlorbenzphenylhydrazid-chlorid (VIb) mit Schmp. 148-150° (Sintern bei 145°) abgesaugt. Die Ausbeute erhöhte sich durch weitere 0.45 g aus der Mutterlauge auf 81% d.Th.. Nach viermaligem Umlösen aus Cyclohexan und Sublimation bei 90-130° (Bad)/0.005 Torr schmolzen die hellgelben Kristallflitter bei 149-151° (Sintern bei 146°).

(GW 239 S) 3.452 mg Substanz, 1.200 mg H₂O, 7.432 mg CO₂
4.009 mg Substanz, 0.386 ccm N₂ bei 25° und 721 Torr

C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ (265.2)	Ber. C	58.89	H	3.80	N	10.57
	Gef. C	58.75	H	3.89	N	10.46.

Benzo-[2.4-dibromphenylhydrazid]-bromid (VIc) ¹⁴⁾

Anisoyl-p-nitrophenylhydrazidchlorid (LXX)

Anisoyl-p-nitrophenylhydrazid (LXXII). Zu 13.5 g p-Nitrophenylhydrazin (83 mMol) in 75 ccm wasserfreiem Pyridin wurden 13.6 g Anisoylchlorid (80 mMol) unter Eiskühlung im Verlauf von 10 Min. eingetropft. Die dunkelrote Lösung hellte sich dabei auf, und gelbe Kristallflocken fielen aus. Nach 2 Tagen wurde mit 250 ccm Wasser versetzt und 2 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Das rötlich-gelbe Kristallpulver wurde abfiltriert, fünfmal mit je 40 ccm Wasser gewaschen und über konz. Schwefelsäure getrocknet: 22.0 g LXXII (96% d.Th.) mit Zersp. 241-242°. Nach dreimaligem Umlösen aus wässrigem Dimethylformamid und Trocknen der hellgelben Blättchen über Phosphorpentoxyd im HV bei 40° hatte sich der Zersp. nicht geändert:

(GW 89) 4.107 mg Substanz, 1.680 mg H₂O, 8.800 mg CO₂
 4.344 mg Substanz, 0.565 ccm N₂ bei 25° und 726 Torr

C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₄ (287.3)	Ber. C	58.53	H	4.56	N	14.63
	Gef. C	58.47	H	4.58	N	14.23

Umsetzung mit Phosphoroxychlorid. 6.00 g LXXII (20.9 mMol) wurden unter kräftigem Rühren im Verlauf von 70 Min. bei 90-94° in 80 ccm frisch destilliertem Phosphoroxychlorid gelöst. Die dunkelbraune, klare Lösung wurde abgekühlt und nach eintägigem Aufbewahren im Kühlschrank von 4.46 g braunen Nadeln abgesaugt. Nach Umlösen aus 125 ccm Toluol unter Filtration wurden 4.13 g orangegelbes Anisoyl-p-nitrophenylhydrazidchlorid (LXX, 65% d.Th.) mit Zersp. 202-204° gewonnen. Nach dreimaligem Umlösen aus Xylol lag der Zersp. der gelben Nadeln bei 202-204°.

(GW 97) 3.100 mg Substanz, 1.220 mg H₂O, 6.280 mg CO₂
 3.810 mg Substanz, 0.479 ccm N₂ bei 25° und 710 Torr

C ₁₄ H ₁₂ ClN ₃ O ₃ (305.7)	Ber. C	55.00	H	3.96	N	13.75
	Gef. C	55.28	H	4.40	N	13.45

2) Reaktionen mit Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2) und Derivaten

a) Norbornen

1.3-Diphenyl-4.7-methano-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-indazol (VIIIa). 460 mg Benzphenylhydrazidchlorid (VIa; 1.99 mMol) und 0.50 g Norbornen (5.3 mMol) wurden in 4.0 ccm abs. Benzol gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.0 ccm abs. Triäthylamin (7.15 mMol) versetzt. Nach 10 Sek. begann die

Ausscheidung von Nadeln des Triäthylammoniumchlorids aus der gelblichen Lösung. Im Verlauf von Stunden wurde die Lösung orangerot und schliesslich kräftig rot. Nach 17 Stunden wurde abgesaugt und mit Benzol farblos gewaschen: 272 mg Triäthylammoniumchlorid (99% d.Th.) mit Schmp. 253-255° (Lit. 254°). Die farblosen Nadeln lösten sich rückstandslos in Wasser. Die vereinigten benzolischen Phasen wurden zur Trockne gebracht. Der Rückstand von 590 mg wurde unter Aufarbeitung der Mutterlauge aus 30 ccm abs. Äthanol umkristallisiert: 490 mg (85% d.Th.) hellgelbe Nadeln mit Schmp. 170.5-171.5°. Nach viermaligem Auflösen aus Äthanol lag der Schmp. bei 171-172°.

(GW 108) 3.373 mg Substanz, 2.180 mg H₂O, 10.295 mg CO₂
3.880 mg Substanz, 0.345 ccm N₂ bei 23° und 710 Torr.

C ₂₀ H ₂₀ N ₂ (288.4)	Ber.	C	83.30	H	6.99	N	9.71
	Gef.	C	83.29	H	7.23	N	9.58

Gibt man zur schmutziggelben Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure ein wenig konz. Salpetersäure, so schlägt die Farbe nach intensiv dunkelgrün und schliesslich nach dunkelrot um.

Ein isomeres Addukt konnte nicht gefasst werden. Aus den alkoholischen Mutterlaugen verblieb letzten Endes nur eine braune Schmiere, aus der keine Kristalle mehr gewonnen werden konnten.

In einem weiteren Versuch wurden 460 mg Benzophenylhydrazidchlorid (VIa, 1.99 mMol) mit 0.50 g Norbornen (5.3 mMol) in 4.0 ccm abs. Benzol unter Rückfluss durch Zugabe von 1.0 ccm abs. Triäthylamin (7.15 mMol) umgesetzt. Nach 90 Min. wurde das Erhitzen des hellrotbraunen Reaktionsgemischs beendet. Am nächsten Tag wurde von 274 mg Hydrochlorid (98% d.Th.) abgesaugt. Aufarbeiten wie oben lieferte 538 mg VIIa (94% d.Th.).

Bei einem ähnlichen Ansatz (300 mg VIa, 4.0 ccm Benzol, 0.50 g Norbornen), der bei Raumtemp. durchgeführt wurde, hatten sich 120 Min. nach Zugabe des Triäthylamins (1.0 ccm; 7.15 mMol) 154 mg Hydrochlorid (86% d.Th.) abgeschieden.

Versuch in absolutem Tetrahydrofuran: 300 mg VIa (1.30 mMol) und 0.50 g Norbornen (5.3 mMol) wurden in 4.0 ccm Tetrahydrofuran bei Raumtemp. durch Zutropfen von 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) umgesetzt. Nach etwa 2 Minuten begann die Abscheidung des Hydrochlorids. Die Lösung wurde ähnlich wie in Benzol nach und nach dunkelrot. Nach 2 Tagen wurde abgesaugt: 176 mg Hydrochlorid (98% d.Th.). Die übliche Aufarbeitung gab 302 mg VIIa (81% d.Th.).

Versuch mit wässrigem Alkali: 500 mg VIa (2.17 mMol) in 5 ccm Benzol und 0.50 g Norbornen (5.3 mMol) wurden mit einer Lösung von 0.20 g Kalium-

hydroxyd (3.5 mMol) in 1.5 ccm Wasser 8 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Die gelbe Lösung wurde langsam orange, schliesslich kräftig rot. Am nächsten Tag wurde die tiefrote, violett fluoreszierende benzolische Phase zusammen mit zwei Benzol-Extrakten der wässrigen Phase im Vakuum zur Trockne gebracht. Umkristallisieren aus Äthanol unter Aufarbeitung der Mutterlauge lieferte 475 mg des Pyrazolins VIIIa mit Schmp. 170-171.5° (76% d.Th.).

Reaktion mit Brom. Zu 342 mg des Pyrazolins VIIIa (1.19 mMol) in 8 ccm Chloroform wurden 190 mg Brom (1.19 mMol) in 8 ccm Chloroform zugegeben. Die Lösung erwärmte sich schwach und färbte sich schön dunkelrot. Nach 24stdg. Stehen wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der rote Rückstand wurde mit 200 mg Kaliumhydroxyd (3.5 mMol) in 10 ccm Wasser versetzt und dreimal mit Chloroform ausgezogen. Aus den Extrakten wurde ein schmutzig-braunes Produkt gewonnen, das bei 120-140° (Bad)/0.003 Torr ein grünlich-gelbes Sublimat lieferte, das bei 63-65° zu einer zähen Flüssigkeit schmolz. Viermaliges Umkristallisieren aus 96proz. Äthanol ergab hellgelbe Blättchen, die bei 133-134° schmolzen. Zur Analyse wurde das 1-[p-Bromphenyl]-3-phenyl-4,7-methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-indazol (IX) 6 Stunden im HV getrocknet.

(GW 112) 3.258 mg Substanz, 1.610 mg H₂O, 7.825 mg CO₂
4.169 mg Substanz, 0.285 ccm N₂ bei 24° und 724 Torr

C ₂₀ H ₁₉ BrN ₂ (367.3)	Ber. C	65.40	H	5.21	N	7.63
	Gef. C	65.54	H	5.53	N	7.48

1-Phenyl-3-[p-chlorphenyl]-4,7-methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-indazol (VIIIb). Zu einer Lösung von 530 mg p-Chlorbenzphenylhydrazidchlorid (VIb, 2.00 mMol) und 0.50 g Norbornen (5.3 mMol) in 4.0 ccm abs. Benzol wurden auf dem siedenden Wasserbad 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) eingetropt, worauf sofort das Hydrochlorid ausfiel. Nach 3 Stdn. wurde das Erhitzen beendet; die Lösung war dann hellrotbraun und fluoreszierte violettrot. Am nächsten Tag wurde von 262 mg Niederschlag abgetrennt (96% d.Th.). Das durch Eindampfen der Lösung erhaltene gelbe Produkt (692 mg) wurde aus Äthanol unter Aufarbeitung der Mutterlauge umkristallisiert: 570 mg (88% d.Th.) grünlichgelbe Nadeln mit Schmp. 164.5-166°. Nach viermaligem Umlösen aus Äthanol und Trocknen im HV über Phosphorperoxyd schmolz VIIIb bei 165.5-167°.

(GW 251) 3.010 mg Substanz, 1.650 mg H₂O, 8.210 mg CO₂
4.150 mg Substanz, 0.317 ccm N₂ bei 24° und 716 Torr

C ₂₀ H ₁₉ ClN ₂ (322.8)	Ber. C	74.41	H	5.93	N	8.68
	Gef. C	74.43	H	6.13	N	8.27.

1-[2',4'-Dibromphenyl]-3-phenyl-4.7-methano-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-indazol (VIIIc). 563 mg Benzo-[2.4-dibromphenyl]-hydrazidbromid (VIc, 1.30 mmol) ¹⁴⁾ und 0.50 g Norbornen (5.3 mmol) wurden in 4.0 ccm abs. Benzol bei Raumtemp. mit 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mmol) versetzt. Der Reaktionsansatz erwärmte sich unter Blutrotfärbung und schied sofort das Hydrobromid aus. Nach Stehen über Nacht wurde von 241 mg Triäthylammoniumbromid (102% d.Th.) abgesaugt und im Vakuum zur Trockne gebracht. Wiederholtes Umlösen des rot-braunen Rückstands (623 mg) aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle lieferte 418 mg VIIIc (72% d.Th.). Durch dreimaliges Umlösen aus Äthanol stieg der Schmp. der fast farb. Kristalle von 112.5-114° auf 114-115°. Die blassgelben Nadeln wurden über Calciumchlorid bei 20° im Vakuum getrocknet.

(GW 140) 3.029 mg Substanz, 1.130 mg H₂O, 5.990 mg CO₂
3.431 mg Substanz, 0.193 ccm N₂ bei 25° und 729 Torr

C ₂₀ H ₁₈ Br ₂ N ₂ (446.2)	Ber.	C	53.84	H	4.06	N	6.28
	Gef.	C	53.97	H	4.17	N	6.18

Ein weiterer Ansatz wurde in der Siedehitze durchgeführt: Eine Lösung von 563 mg VIc (1.30 mmol) und 0.50 g Norbornen in 6.0 ccm Benzol wurde durch Zugabe von 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mmol) 60 Min. unter Rückfluss umgesetzt. Aufarbeiten durch Umlösen aus Äthanol unter Zusatz von Tierkohle und eine HV-Sublimation der Mutterlaugen ergab 457 mg schwach gelbliches VIIIc (79% d.Th.) mit Schmp. 112.5-114°.

b) Dicyclopentadien

1.3-Diphenyl-4.8-methano-3a.4.4a.7a.8.8a-hexahydro-indeno-[5.6-c]-pyrazol (XI). 460 mg VIa (1.99 mmol) und 1.2 g Dicyclopentadien (9.1 mmol) wurden in 6.0 ccm abs. Benzol bei Raumtemp. mit 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mmol) versetzt. Nach 16stdg. Stehen wurde das braunorange gefärbte Reaktionsprodukt vom Triäthylammoniumchlorid befreit (273 mg, 99.5% d.Th.) und zur Trockne gebracht. Der braungelbe Rückstand wog 640 mg nach 4stdg. Trocknen bei 20°/0.3 Torr und 2 Stunden bei 30°/0.3 Torr. Umkristallisieren aus 40 ccm abs. Äthanol unter Aufarbeitung der Mutterlauge lieferte 539 mg (83% d.Th.) hellgelber, grün fluoreszierender Nadeln vom Schmp. 173.5-174.5°. Nach fünfmaligem Umlösen aus abs. Äthanol und 9stdg. Trocknen bei 78°/10 Torr lag der Schmp. bei 175-176°.

(GW 109) 2.540 mg Substanz, 1.620 mg H₂O, 7.850 mg CO₂
6.468 mg Substanz, 0.501 ccm N₂ bei 24° und 728 Torr

C ₂₃ H ₂₂ N ₂ (326.5)	Ber.	C	84.62	H	6.79	N	8.58
	Gef.	C	84.34	H	7.14	N	8.52

80°-Versuch: 460 mg VIa (1.99 mMol) und 1.0 ccm Dicyclopentadien (7.6 mMol) in 5.0 ccm abs. Benzol wurden 1 Stde. mit 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) unter Rückfluss erhitzt. Nach Absaugen von 266 mg Hydrochlorid (97% d.Th.) wurde wie oben aufgearbeitet. Die Ausbeute lag auch hier mit 87% d.Th. (568 mg XI) etwas höher als bei der Umsetzung bei Raumtemp.

Dehydrierung des Pyrazolins XI

300 mg XI (0.92 mMol) wurden mit 150 mg Palladiummohr $3\frac{1}{4}$ Stunden auf 180-190° erhitzt. Es wurde nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

300 mg XI (0.92 mMol) wurden mit 300 mg 5proz. Platinkohle unter Stickstoff $3\frac{1}{2}$ Stunden auf 300-315° erhitzt. Sublimation bei 140-150° (Bad)/0.001 Torr gab gelbe, etwas schmierige Kristallkrusten vom Schmp. 100-140°. Mit Äthanol wurde aus ihnen viel Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Die Mutterlaugen wurden zu einem gelbbraunen Öl konzentriert, das bei starkem Abkühlen teilweise erstarrte. Es wurde mit wenig Petroläther versetzt. Beim Abkühlen auf -79° schieden sich fast farbl. Nadelbüschel ab. Es wurde noch zweimal auf dieselbe Weise umkristallisiert; 40 mg Nadeln vom Schmp. 83-84°. Infrarotspektrum, Schmelzpunkt, Kristallform und Farbe deuteten auf 1,3-Diphenylpyrazol. Die Identität wurde durch unabhängige Synthese aus Benzoylacetaldehyd und Phenylhydrazin ³⁶⁾ bewiesen (Schmp. 84-85.5°). Mischschmp. 83.5-84.5°. Die IR-Spektren der beiden Verbindungen waren identisch.

653 mg XI (2.00 mMol) wurden mit 90 mg Schwefel (2.8 mMol) im Metallbad im Verlauf von 3 Stdn. von 200 auf 255° erhitzt. Die Schwefelwasserstoff-Entwicklung war dann abgeschlossen. Die schwarze Schmiere wurde bei 0.001 Torr sublimiert:

Badtemp. 120-150°: 152 mg blassgelbe Kristalle vom Schmp. 80-85°;
Mischschmp. mit 1,3-Diphenylpyrazol (Schmp. 84-85.5°):
83-86°.

Badtemp. 150-170°: 51 mg farblose Kristalle mit Schmp. 84-85.5°.

Es wurden somit 203 mg 1,3-Diphenylpyrazol (XII) erhalten (46%).

1,3-Diphenyl-4,8-methano-4,4a,7a,8-tetrahydro-indeno-[5,6-c]-pyrazol (XIII). 3.0 g XI (9.2 mMol) wurden mit 3.0 g Chloranil (12 mMol) in 20 ccm abs. Xylol 42 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Die schwarzbraune Lösung wurde mit 40 ccm 4proz. Kalilauge (28 mMol) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, erneut mit 10 ccm Kalilauge extrahiert und wiederum mit Wasser gewaschen. Die Xylol-Lösung wurde eingeeengt und die zurückbleibende Schmiere bei 0.003 Torr sublimiert. Bei 120-165° (Bad) wurde ein Sirup gewonnen, der zu einem rotbraunen Glas erstarrte. Mit 60-70 ccm Äthanol wurde eine

gelbgrüne Lösung erhalten; aus der sich rötlichgelbe Kristalle abschieden, die anschliessend aus 50 ccm Äthanol umgelöst wurden: 0.9 g (2.8 mMol) rötlich-grauer Kristalle, die bei 116° sinterten und bei 119-121° schmolzen. Sublimation bei 120-140° (Bad)/0.003 Torr lieferte farbl. Krusten mit bläulicher Fluoreszenz, die offensichtlich von geringen Mengen anhaftendem Ausgangsmaterial herrührte. Erst nach 10maligem Umkristallisieren aus Äthanol war diese Fluoreszenz sowohl in Lösung als auch im festen Zustand verschwunden. Die farblosen Stäbchen schmolzen nach 10stdg. Trocknen im HV bei 124-125.5°. Maxima der UV-Absorption in Chloroform: 230 mμ (log ε 4.12) und 299 mμ (log ε 4.35).

(GW 186 - GW 169)	3.880 mg Substanz,	2.110 mg H ₂ O,	12.090 mg CO ₂
	3.483 mg Substanz,	0.275 ccm N ₂ bei 23° und 717 Torr	
	2.953 mg Substanz,	0.237 ccm N ₂ bei 23° und 721 Torr	

C ₂₃ H ₂₀ N ₂ (324.4)	Ber.	C	85.15	H	6.21	N	8.64
	Gef.	C	85.03	H	6.08	N	8.59; 8.78

Eine Probe des Pyrazols XIII wurde mit Natrium in Alkohol zu hydrieren versucht. Dabei trat die für Pyrazoline des erwarteten Typs charakteristische Fluoreszenz auf³⁰). Ein definiertes Produkt wurde allerdings nicht gefasst.

c) Bicyclo-[2.2.1]-heptadien-(2.5) (Norbornadien)

1.3.5.7-Tetraphenyl-4.8-methano-3a.4.4a.7a.8.8a-hexahydro-pyrazolo-[f]-indazol (XV). Eine Lösung von 460 mg VIa (1.99 mMol) und 2.5 ccm frisch destilliertem Bicyclo-[2.2.1]-heptadien-(2.5) (25 mMol) in 7.0 ccm abs. Benzol wurde bei 65° mit 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) versetzt. Nach wenigen Sekunden begann die Ausscheidung des Hydrochlorids. Die Lösung zeigte bald eine starke blaue Fluoreszenz. Nach 2½ Stunden wurde das Erhitzen der rötlich-gelben Lösung beendet. Am nächsten Tag wurde vom Hydrochlorid abgesaugt (271 mg, 99% d.Th.) und die Mutterlauge im Vakuum zur Trockne gebracht. Die gelben Krusten wogen nach Trocknen im HV 579 mg. Es wurde in 50 ccm 96proz. Äthanol in der Hitze so weit wie möglich gelöst. 27 mg hellgrün gelbes Pulver mit Zersp. 290-320° blieben ungelöst. Das Produkt, das durch Anlagerung des Nitril-iminsystems an beide Doppelbindungen des Bicycloheptadiens entstanden war (6% d.Th.), wurde zusammen mit einer etwas grösseren Menge aus einem weiteren Ansatz viermal aus Dimethylformamid umkristallisiert und im Hochvakuum bei 115° 40 Stdn. über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es färbte sich gegen 260° langsam dunkel und war bei 305° braun und deutlich gesintert. Bei 330° war es fast ganz zu einer schwarzbraunen Schmiere geschmolzen. Erhitzungsgeschwindigkeit: 4°/Minute.

(GW 214 bW) 2.406 mg Substanz, 1.340 mg H₂O, 7.272 mg CO₂
 (GW 214 b) 3.475 mg Substanz, 0.384 ccm N₂ bei 27° und 719 Torr

C ₃₃ H ₂₈ N ₄ (480.6)	Ber.	C	82.47	H	5.87	N	11.66
	Gef.	C	82.48	H	6.23	N	11.90

Das 1,3-Diphenyl-4,7-methano-3a,4,7,7a-tetrahydro-indazol (XIV) wurde aus der alkohol. Mutterlauge gewonnen: 451 mg (79% d.Th.) blassgrünliche Kristalle mit Zersp. 133-135° (Sintern ab 122°). Sie wurden fünfmal aus Petroläther (80-120°) umkristallisiert und 8 Stdn. bei 20° im HV getrocknet. Die hellgelben, leicht grünlich schimmernden Prismen sinterten bei 120° und zersetzten sich bei 133-135° unter kräftiger Gasentwicklung.

(GW 174) 3.512 mg Substanz, 2.010 mg H₂O, 10.780 mg CO₂
 2.688 mg Substanz, 0.243 ccm N₂ bei 24° und 723 Torr
 3.332 mg Substanz, 0.292 ccm N₂ bei 21° und 724 Torr

C ₂₀ H ₁₈ N ₂ (286.4)	Ber.	C	83.88	H	6.33	N	9.78
	Gef.	C	83.76	H	6.40	N	9.88; 9.69

Thermische Zersetzung des Monoaddukts XIV. 2,29 g des Pyrazolins XIV (8.0 mMol) vom Zersp. 133-135° wurden in einem Mikrokölbchen mit zwei hintereinander geschalteten Vorlagen A und B erhitzt. Vorlage B wurde mit einem Trockeneisbad gekühlt. Die Temperatur des Ölbadess wurde langsam von 130 auf 185° gesteigert, wobei eine kräftige Gasentwicklung stattfand und eine farblose Flüssigkeit sich in B sammelte. Nach wenigen Min. war die Zersetzung zu Ende. Die Temperatur wurde noch weitere 10 Minuten auf 170-180° gehalten. Beim Abkühlen erstarrte der Rückstand zu bräunlichgelben Krusten. Die Vorlage B wurde hierauf abgetrennt, und das darin enthaltene Cyclopentadien (406 mg, 77% d.Th.) wie unten beschrieben identifiziert.

Bei der anschliessenden Destillation des Rückstandes bei 135-150° (Bad)/0.003 Torr sammelte sich in Vorlage A ein farblos bis blassgelbes Öl, das zu fast farblosen Kristallkrusten erstarrte, Schmp. 84.5-86°. Mischschmp. mit authent. 1,3-Diphenylpyrazol³⁶⁾ (Schmp. 84.5-86°): 84.5-86°. Die erhaltenen 1.728 g XII entsprechen 98% d.Th. Bei der Destillation war ein geringer Rückstand von gelben Kristallen im Kölbchen verblieben. Möglicherweise handelte es sich um ein Anlagerungsprodukt des Cyclopentadiens an das Ausgangsmaterial.

56 mg des abdestillierten Cyclopentadiens (0.85 mMol) wurden in 0.7 ccm abs. Benzol mit 74 mg feingepulvertem Maleinsäureanhydrid (0.75 mMol) versetzt und 4 Stunden bei 0° gehalten. Am nächsten Tag wurde mit 0.5 ccm Petroläther versetzt und anschliessend 2 Tage im Kühlschrank aufbewahrt: 78 mg farblose Kristalle (XVI), die bei 165-166.5° schmolzen (158° Sintern).

Der Mischschmp. mit authent. endo-cis-Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrid vom Schmp. 165-166.5° (Sintern bei 161°) lag bei 165-166.5° (Sintern bei 159°).

d) Endo-cis-Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrid

1.3-Diphenyl-4,7-methano-3,4,4,5,6,7,7a-hexahydroindazol-dicarbonsäure-(5,6)-anhydrid (XVII). Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 461 mg VIa (2.00 mMol) und 657 mg XVI (4.00 mMol) in 4.0 ccm abs. Benzol wurde im Verlauf von 60 Min. 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) in 2.0 ccm abs. Benzol eingetropft. Dabei bildeten sich nach 5 Min. die ersten Nadeln des Hydrochlorids, die Lösung begann blau zu fluoreszieren und schied gelbe Kristalle ab. Nach insgesamt 2 Stdn. wurde das Erhitzen beendet. Am nächsten Tag wurden 665 mg abgesaugt; nach Behandeln mit Wasser blieben hiervon 391 mg (55% d.Th.) blassgelbes Kristallpulver zurück. Der wasserlösliche Anteil (274 mg) entspricht 100% d.Th. Triäthylammoniumchlorid. Aus der gelben, blau-fluoreszierenden Mutterlauge konnte kein weiteres Produkt gewonnen werden.

Durch fünfmaliges Umlösen aus Essigester stieg der Zersp. von 276-278° auf 279-281° (Sintern gegen 260°). Die blassgrüngelben Blättchen wurden zur Analyse im HV getrocknet.

(GW 184) 3,490 mg Substanz, 1.600 mg H₂O, 9.440 mg CO₂
 4.117 mg Substanz, 0.294 ccm N₂ bei 25° und 723 Torr

C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₃ (358.4)	Ber.	C	73.73	H	5.06	N	7.82
	Gef.	C	73.81	H	5.13	N	7.78

3) Reaktionen mit nichtkonjugierten Olefinen, Diphenylketen und Ketenacetal

a) Cyclopenten

1.3-Diphenyl-cis-1,3a,4,5,6,6a-hexahydro-cyclopentapyrazol (XVIII). Nach Eintropfen von 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) in eine rückflusssiedende Lösung von 460 mg VIa (1.99 mMol) und 1.0 ccm Cyclopenten (11.3 mMol) in 5.0 ccm abs. Benzol begann die Hydrochloridabscheidung innerhalb einer Minute. Nach 2½-stündigem Erhitzen war die Lösung hellbraunrot. Am nächsten Tag wurde nach Entfernen von 261 mg Ammoniumsalz (95% d.Th.) eingedampft und die graubraune Schmiere der Sublimation unterworfen; bei 120-145° (Bad)/0.003 Torr - Erhitzen am Schluss bis 165° - wurden rotgelbe Krusten erhalten, die beim Umkristallisieren aus 96proz. Äthanol 408 mg (78% d.Th.) grüngelbe, blau-fluoreszierende Nadeln mit Schmp. 137-138.5° ergaben. Nach viermaligem Umlösen aus Äthanol und 10stdg. Trocknen im HV bei 25° lag der Schmp. bei 137.5-139°.

(GW 171) 3,547 mg Substanz, 2,180 mg H₂O, 10,650 mg CO₂
 3,480 mg Substanz, 0,335 ccm N₂ bei 23° und 717 Torr

C ₁₈ H ₁₈ N ₂ (262,4)	Ber.	C	82.41	H	6.91	N	10.68
	Gef.	C	81.94	H	6.88	N	10.47

Eine zweite Probe wurde fünfmal aus Äthanol umkristallisiert und 8 Stdn. im Hochvak. über Phosphorpentoxyd getrocknet. Schmp. 137.5-139°.

(GW 180) 3,313 mg Substanz, 2,040 mg H₂O, 9,920 mg CO₂
 3,118 mg Substanz, 1,920 mg H₂O, 9,330 mg CO₂
 3,278 mg Substanz, 0,319 ccm N₂ bei 24° und 720 Torr

Gef.	C	81.71	H	6.89	N	10.60
	C	81.66	H	6.89		

Die Substanz GW 180 wurde hierauf bei 115-127° (Bad)/ 0,003 Torr sublimiert. Das Sublimat schmolz bei 137.5-138.5°.

(GW 180 S) 2,880 mg Substanz, 1,790 mg H₂O, 8,640 mg CO₂

Gef.	C	81.87	H	6.95
------	---	-------	---	------

Die Ursache für die zu niedrigen C-Analysen bei richtigen H- und N-Werten ist ungeklärt.

Versuch der Rückspaltung. 525 mg Cyclopenten-Addukt (XVIII, 2.00 mMol) wurden in 2 ccm Phenylacetylen 6½ Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Die rotbraune, zähe Reaktionslösung wurde bei 0,005 Torr destilliert. Ab 125° (Bad) ging ein gelbes Öl über, das zu 713 mg hellgelber Kristalle mit Schmp. 105-132° erstarrte. Umlösen aus Äthanol ergab 509 mg unreines XVIII (97%) mit Schmp. 128-133°. Mischschmp. mit Ausgangsmaterial 130-135°.

Ein dem obigen entsprechender Ansatz mit 1.0 ccm (10 mMol) Cyclohexen (460 mg VIa; 5,0 ccm abs. Benzol) wurde 1½ Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Nach 5 Tagen wurde von 216 mg Hydrochlorid (79% d.Th.) abgesaugt. Die Destillation der aus der Reaktionslösung gewonnenen roten Schmiere bei 0,003 Torr lieferte nur honigartige gelbe und rote Produkte, aus denen schliesslich wenig eines oberhalb 360° schmelzenden Pulvers und einige Prozent unverändertes VIa gewonnen wurden. Nichts deutete auf die Bildung des gewünschten Pyrazolins hin.

b) Diphenylketen

1.3.4.4-Tetraphenyl-Δ²-pyrazolon-(5) (XIX). Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 461 mg VIa (2.00 mMol) und 0.7 ccm Diphenylketen (4.0 mMol) in 5.0 ccm abs. Benzol wurde unter Stickstoffatmosphäre im Verlauf einer Stunde 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) in 2.0 ccm abs. Benzol zuge-

tröpf. 5 Min. nach Beginn schieden sich die ersten Nadeln ab; die Lösung blieb bis zum Ende der 1stdg. Umsetzung orange. Nach dreitägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde von 244 mg Hydrochlorid (89% d.Th.) abgetrennt, die Mutterlauge konzentriert und der Rückstand bei 0.001 Torr destilliert. Die bis 150° (Bad) übergehende Flüssigkeit wurde verworfen. Bei 150-220° (Bad) wurde ein rotes Öl (1058 mg) übergetrieben, das mit 20 ccm Äthanol 186 mg orangegelbe Kristalle (24% d.Th.) mit Schmp. 156-158° lieferte. Das Produkt fiel nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol in orangen Nadeln an, die nach Trocknen im HV bei 160-162° schmolzen.

(GW 201)	3.143 mg Substanz,	1.430 mg H ₂ O,	9.585 mg CO ₂
	3.150 mg Substanz,	0.212 ccm N ₂ bei 23° und 716 Torr	
C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O (388.5)	Ber.	C 83.48	H 5.19 N 7.21
	Gef.	C 83.22	H 5.09 N 7.31

Die Mutterlauge enthielt unter anderem noch eine Fraktion von 338 mg orangegelben Kristallen, deren Schmp. durch Umlösen aus Äthanol von 135-155° auf 155-170° stieg. Sie wurden noch nicht weiter untersucht.

c) Keten-diäthylacetal

1.3-Diphenyl-5-äthoxy-pyrazol (XXI). Zur siedenden Lösung von 461 mg VIa (2.00 mMol) und 1.0 ccm Ketendiäthylacetal (7.6 mMol) in 5.0 ccm Benzol wurde im Verlauf einer Stunde 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) in 2.0 ccm Benzol eingetropft. Die Lösung färbte sich langsam gelb, hatte aber selbst nach weiterem halbstdg. Kochen kein Hydrochlorid abgeschieden. Am nächsten Tag wurde die orangerote Lösung von 20 mg farblosen, nicht identifizierten Kristallen abgesaugt und im Vakuum zu einem hellbraunen Öl konzentriert, das bei 0.004 Torr destilliert wurde. Aus dem bei 160-170° (Bad) übergetriebenen roten Öl (499 mg) wurden durch zweimaliges Umkristallisieren (90proz. Äthanol) 264 mg farbl. Nadeln (XXI) mit Schmp. 67-69° erhalten. Die Mutterlaugen wurden konzentriert und erneut destilliert (135-150° (Bad)/0.001 Torr). Das rotbraune, ölige Destillat (211 mg) wurde an Aluminiumoxyd (MERCK, Akt.I) mit Benzol chromatographiert. Die zuerst erhaltenen Eluate lieferten beim Eindampfen ein gelbes Öl, aus dem durch Umkristallisieren mit 90proz. Äthanol weitere 155 mg XV gewonnen wurden, so dass die Gesamtausbeute 79% d.Th. betrug. Zur Analyse wurde viermal aus wenig Äthanol umkristallisiert und über Phosphorpentoxyd im HV getrocknet. Der Schmp. der farbl. Spiesse blieb unverändert bei 67-69°. Maximum der UV-Absorption in Chloroform 275 mμ, log ε 4.36. (Maximum des 1.3-Diphenylpyrazols (XII) 279.5 mμ, log ε 4.34).

(GW 212) 3,481 mg Substanz, 1.940 mg H₂O, 9,812 mg CO₂
3,721 mg Substanz, 0.369 ccm N₂ bei 24⁰ und 704 Torr

C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O (264.3)	Ber.	C	77.24	H	6.10	N	10.60
	Gef.	C	76.92	H	6.24	N	10.56

Saure Verseifung. 529 mg XXI (2.00 mMol) wurden in 5 ccm Äthanol und 7 ccm konz. Salzsäure 9 Tage unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein braungelber Niederschlag abschied. Nach Neutralisieren mit Natronlauge wurde mit Methylenchlorid extrahiert und die braune Lösung getrocknet und konzentriert. Die Destillation bei 175-185⁰ (Bad)/0.001 Torr - abschliessendes Erhitzen bis 210⁰ - ergab ein gelbes Öl, das kristallin erstarrte. Durch Umlösen aus Äthanol (2x) und Petroläther (Sdp. 80-100⁰) unter Aufarbeitung der Mutterlaugen wurde von wenig unverändertem Ausgangsmaterial befreit. Ausbeute: 353 mg 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolon-5 (XXII, 75% d.Th.) mit Schmp. 136-137.5⁰. Mischschmp. mit authent. XXII ³¹) (Lit.-Schmp. 137⁰): 136-138⁰. Die IR-Spektren waren identisch (starke C=O-Schwingung bei 1708 cm⁻¹).

4) Reaktionen mit konjugierten Alkenen

a) Butadien

1,3-Diphenyl-5-vinyl- Δ^2 -pyrazolin (XXIII). Eine Lösung von 2.31 g VIa (10.0 mMol) und 2.5 l Butadien in 40 ccm abs. Benzol wurde unter Butadiendruck bei Raumtemp. mit 3.0 ccm Triäthylamin (21.5 mMol) geschüttelt. Nach 30 Sek. begann die Lösung das Hydrochlorid abzuscheiden und zu fluoreszieren. Nach 1 Stde. waren weitere 3.0 Ltr. Butadien (insgesamt 0.23 Mol) absorbiert worden, worauf die Verbindung zum Gasometer gesperrt wurde. Die gelbe, blau-fluoreszierende Lösung wurde weitere 3 Stdn. geschüttelt und nach 3tägigem Stehen bei Raumtemperatur von 1346 mg Triäthylammoniumchlorid (98% d.Th.) abgesaugt. Die Mutterlauge wurde zu einem braunen Öl konzentriert, das aus Äthanol unter Aufarbeitung der Mutterlaugen 2.340 g blassgelbe Nadeln (94% d.Th.) mit Schmp. 75.5-77⁰ lieferte. Ein Anteil wurde dreimal aus Äthanol umkristallisiert, bei 130-140⁰ (Bad)/0.001 Torr destilliert und aus Petroläther 30-60⁰) umgelöst; die hellgelben Nadeln schmolzen nach Trocknen im HV bei 76-77.5⁰.

(GW 415a) 2.972 mg Substanz, 1.750 mg H₂O, 8.992 mg CO₂
2.439 mg Substanz, 0.254 ccm N₂ bei 24⁰ und 720 Torr

C ₁₇ H ₁₆ N ₂ (248.3)	Ber.	C	82.22	H	6.50	N	11.28
	Gef.	C	82.57	H	6.59	N	11.34

1,3-Diphenyl-5-vinyl-pyrazol (XXIV). 993 mg XXIII (4.00 mMol) wurden 10 Stdn. mit 1.15 g Chloranil (4.68 mMol) in 10 ccm abs. Xylol unter Rückfluss

erhitzt. Die rotbraune Lösung wurde nach Erkalten von 729 mg Tetrachlorhydrochinon (2.94 mMol) abgesaugt, mit 4proz. Kalilauge (8; 5; 2 ccm) extrahiert, gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und zu einem schwarzbraunen Sirup konzentriert, der bei 155-180°/0.001 Torr destilliert wurde. Das tiefrote, viskose Rohprodukt (XXIV, 873 mg, 89% d.Th.) konnte weder durch Umkristallisieren noch durch Chromatographieren gereinigt werden.

Oxydation der Seitenkette. 608 mg rohes XXIV (2.47 mMol) wurden in 45 ccm dest. Aceton gelöst und unter Rühren innerhalb von 2 Std. mit 1.25 g (7.9 mMol) feingepulv. Kaliumpermanganat versetzt. Anschliessend wurde noch 30 Min. weitergerührt. Nach Zusatz von 40 ccm schwefliger Säure wurde mit Methylenchlorid extrahiert und die gelbe Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhaltenen gelben Kristalle wurden aus Tetrachlorkohlenstoff + wenig Methanol unter Aufarbeitung der Mutterlauge umkristallisiert: 413 mg farblose 1.3-Diphenylpyrazol-carbonsäure-(5) (XXV, 63% d.Th.) mit Zersp. 227-228.5°. Eine Probe wurde noch einmal umgelöst; die feinen Nadeln schmolzen bei 229-231° unter Zersetzung. Der Mischschmp. mit authent. XXV (loc.cit.⁹), Seite 61, Lit.-Schmp. 224-226° (Zers.), deren Zersp. bei 228-229° gefunden wurde, lag bei 229-231° (Zers.). Die IR-Spektren der beiden Präparate waren identisch.

b) Cyclopentadien

1.3-Diphenyl-cis-1.3a.4.6a-tetrahydro-cyclopentapyrazol (XXVI). Eine Lösung von 460 mg VIa (1.99 mMol) und 0.25 ccm Cyclopentadien (3.0 mMol) in 5.0 ccm abs. Benzol wurde bei Raumtemp. mit 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) versetzt, worauf unter Gelb- und schliesslich Rotfärbung die Ausscheidung des Hydrochlorids begann. Nach 20stdg. Reaktionszeit hatte sich bereits ein Teil des Adduktes kristallin abgeschieden. Es wurde nach Absaugen durch Auswaschen des Niederschlags mit Wasser isoliert (93 mg) und mit der aus Äthanol umgelösten Hauptmenge, die aus der Benzolphase gewonnen wurde, bei 0.001 Torr sublimiert. Die bei 130-150° (Bad) erhaltenen hellgelben Schuppen (303 mg, 58% d.Th.) schmolzen bei 182-184°. Zur Analyse wurde viermal aus 96proz. Äthanol umgelöst und im HV getrocknet; Schmp. 183-184°.

(GW 170)	3.308 mg Substanz,	1.900 mg H ₂ O,	10.080 mg CO ₂
	3.739 mg Substanz,	0.372 ccm N ₂ bei 24°	und 711 Torr
C ₁₈ H ₁₆ N ₂ (260.3)	Ber.	C 83.04	H 6.20 N 10.76
	Gef.	C 83.15	H 6.43 N 10.70

Katalytische Hydrierung. 300 mg XXVI (1.15 mMol) nahmen bei 19° und 717.5 Torr in Gegenwart von RANEY-Nickel in 80 ccm Essigester innerhalb von 50 Min. 32.0 ccm Wasserstoff (1.26 mMol; 110% d.Th.) auf. Nach Abfiltrieren

des Katalysators und Verdampfen des Lösungsmittels wurde unter Aufarbeitung der Mutterlauge aus Äthanol umgelöst: 289 mg blassgelbe Kristalle (96% d.Th.) mit Schmp. 137-139⁰, die nach IR-Spektrum und Mischschmp. (137.5-139⁰) mit 1.3-Diphenyl-cis-1.3a.4.5.6.6a-hexahydro-cyclopentapyrazol (XVIII) von S. 47 identisch waren.

1-[p-Bromphenyl]-3-phenyl-cis-1.3a.4.6a-tetrahydro-cyclopentapyrazol (XXVII), 260 mg XXVI (1.00 mMol) in 9 ccm abs. Benzol wurden bei Raumtemp. mit 160 mg Brom (1.0 mMol) versetzt. Aus der gelben Lösung schied sich sogleich ein dunkelgrünes Öl ab, während Bromwasserstoff entwich. Nach zweitägigem Stehen bei 20⁰ hatten sich gelbe Kristalle abgeschieden. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der kristalline Rückstand bei 130-140⁰ (Bad)/0.006 Torr sublimiert. Aus Äthanol wurden 98 mg (29% d.Th.) mit Schmp. 146-148.5⁰ erhalten. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Äthanol umkristallisiert und im HV getrocknet; die blassgrünlichen Blättchen schmolzen bei 148-150⁰.

(GW 276) 3.833 mg Substanz, 0.305 ccm N₂ bei 25⁰ und 713 Torr

C₁₈H₁₅N₂Br (339.2) Ber. N 8.26 Gef. N 8.55

c) Cyclohexadien-(1.3)

1.3-Diphenyl-3a.4.5.7a-tetrahydro-indazol (XXVIII). Zu 460 mg VIa (1.99 mMol) und 1.0 ccm Cyclohexadien-(1.3) ³²⁾ (10.5 mMol) in 5.0 ccm Benzol wurden auf dem siedenden Wasserbad 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) hinzugefügt. Fast sofort begann die Ausscheidung des Hydrochlorids. Nach 3½ Stdn. wurde das Erhitzen der dann rotbraunen, violett-fluoreszierenden Lösung beendet. Vier Tage später wurde von 272 mg Triäthylammoniumchlorid (99% d.Th.) abgesaugt und die eingedampfte Mutterlauge bei 0.005 Torr destilliert. Zwischen 150 und 160⁰ (Bad) gingen 506 mg eines dicken, gelben Öls über. Mit Äthanol wurden hieraus unter Aufarbeitung der Mutterlauge 400 mg (73% d.Th.) hellgrünliche Nadeln mit Schmp. 118-119.5⁰ erhalten, die nach viermaligem Umlösen aus Äthanol und 14stdg. Trocknen im HV über Phosphorpentoxyd bei 119.5-121⁰ schmolzen.

(GW 216) 3.018 mg Substanz, 1.820 mg H₂O, 9.220 mg CO₂
3.889 mg Substanz, 0.371 ccm N₂ bei 25⁰ und 715 Torr

C₁₉H₁₈N₂ (274.4) Ber. C 83.18 H 6.61 N 10.21
Gef. C 83.37 H 6.75 N 10.28

Dehydrierung mit Chloranil. 549 mg XXVIII (2.00 mMol) wurden mit 1.20 g Chloranil (4.88 mMol) in 10 ccm abs. Xylol 18 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Die rotbraune Reaktionslösung wurde von 758 mg Tetrachlorhydrochinon (3.06 mMol) abgesaugt, mit 15 ccm 4proz. Kalilauge extrahiert, mit Wasser gewaschen und über

Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde bei 185-200° (Bad)/0,001 Torr destilliert. Das braune Öl ergab aus Methanol unter Aufarbeitung der Mutterlauge 426 mg der farblosen Spiesse des 1,3-Diphenyl-indazols (XXIX, 79% d.Th.) mit Schmp. 98.5-101°. Dreimaliges Umlösen aus Methanol steigerte den Schmp. auf 100.5-102°.

(GW 406) 3.256 mg Substanz, 1.610 mg H₂O, 10.056 mg CO₂
3.220 mg Substanz, 0.313 ccm N₂ bei 24° und 717 Torr

C ₁₉ H ₁₄ N ₂ (270.3)	Ber.	C	84.42	H	5.22	N	10.36
	Gef.	C	84.28	H	5.53	N	10.54

Bei der Synthese des Vergleichsmaterials wurde Benzol mit 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure zum 2-Chlor-5-nitrobenzophenon acyliert, dessen Phenylhydrázon bei der Alkalibehandlung das 1,3-Diphenyl-5-nitroindazol ergab ³³). Die katalytische Hydrierung der Nitrogruppe wurde abweichend von der Literaturvorschrift ³⁴) (statt in Essigester/Palladium-Tierkohle in der Wärme) mit RANEY-Nickel in Äthanol bei Raumtemp. durchgeführt. Die Ausbeute lag mit 68% d.Th. um 4% höher. Anschliessend wurde zum 1,3-Diphenyl-indazol (Schmp. 99.5-101.5°; Lit.-Schmp. ³⁴) 100-101°) desaminiert. Mischschmp. mit XXIX 100.5-101.5°.

d) Styrol

1,3,5-Triphenyl-Δ²-pyrazolin (XXX). 460 mg VIa (1.99 mMol) wurden in 5 ccm abs. Benzol und 1.0 ccm frisch destilliertem Styrol (8.7 mMol) unter Zusatz einer Spur Hydrochinon auf 60° erhitzt. Nach Eintropfen von 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) färbte sich die Lösung langsam blassrosa; nach wenigen Minuten war schon eine grosse Menge farbloser Nadeln ausgefallen. Nach 2 Stdn. wurde das Erhitzen der nun braunroten, intensiv blau-fluoreszierenden Lösung beendet. Am nächsten Tag wurde wie üblich vom Hydrochlorid abgetrennt (271 mg, 99% d.Th.) und die Mutterlauge zu braunen Krusten konzentriert. Umkristallisieren aus Methanol unter Aufarbeitung der Mutterlauge ergab 523 mg (88% d.Th.) grüngelbe Nadeln mit Schmp. 136.5-137.5°. Ein Anteil wurde noch zweimal aus Methanol umkristallisiert und schmolz nach zehnstdg. Trocknen im HV bei 137-138°.

(GW 200) 3.350 mg Substanz, 1.800 mg H₂O, 10.380 mg CO₂
3.445 mg Substanz, 0.293 ccm N₂ bei 25° und 721 Torr

C ₂₁ H ₁₈ N ₂ (298.4)	Ber.	C	84.53	H	6.08	N	9.39
	Gef.	C	84.56	H	6.01	N	9.24

Der Mischschmp. (136.5-137.5°) mit authent. XXX ^{35,36}) (Schmp. 135.5-136.5°) und der Vergleich der Infrarotspektren bestätigten die Identität.

e) β -Isopropyl-styrol

461 mg VIa (2.00 mMol) wurden mit 1.0 ccm β -Isopropyl-styrol³⁷⁾ (6.1 mMol) in 4.0 ccm abs. Benzol durch Zusatz von 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) in der Siedehitze umgesetzt. Nach 5 Sek. schied sie sich langsam orange färbende Lösung die ersten Nadeln ab; 5 Min. später begann sie, violett zu fluoreszieren. Nach 6 Stdn. wurde die braunrote Lösung von 282 mg Hydrochlorid (102% d.Th.) abgesaugt und zu einem braunen Öl konzentriert, das nach Abdestillieren des überschüssigen Dipolarophils bei 180-210° (Bad)/ 0.001 Torr ein orangerotes, zähes Öl lieferte, das aus Äthanol 338 mg eines Gemisches von 1.3.5-Triphenyl-4-isopropyl- Δ^2 -pyrazolin und 1.3.4-Triphenyl-5-isopropyl- Δ^2 -pyrazolin (XXXI, 50% d.Th.), blassgelbe Nadeln mit Schmp. 123-127°, ergab. Dreimaliges Umlösen aus Äthanol steigerte den Schmp. auf 129-130.5° (Sintern bei 127°).

(GW 365) 3.691 mg Substanz, 2.300 mg H₂O, 11.432 mg CO₂
 3.264 mg Substanz, 0.256 ccm N₂ bei 23° und 720 Torr

C ₂₄ H ₂₄ N ₂ (340.5)	Ber.	C	84.66	H	7.11	N	8.23
	Gef.	C	84.52	H	6.97	N	8.57

Versuche, die Isomeren chromatographisch an Aluminiumoxyd (MERCK, Akt.I) mit Benzol als Lösungsmittel zu trennen, misslangen. Eine Probe wurde jeweils mehrfach aus Cyclohexan, Petroläther (Sdp. 40-80°) und Äthanol umkristallisiert. Sie schmolz dann bei 134.5-136.5°.

Dehydrierung mit Chloranil, 170 mg der Hauptkomponente (0.50 mMol; Schmp. 134.5-136.5°) des Pyrazolin-Gemischs XXXI wurden mit 0.20 g Chloranil (0.81 mMol) in 2.0 ccm 1.2.3/1.2.4-Trichlorbenzol 10 Stdn. auf 170° erhitzt. Es wurde wie üblich aufgearbeitet und bei 185-195° (Bad)/ 0.001 Torr ein orangefarbenes öliges Destillat gewonnen, das aus Methanol kristallisierte; 135 mg farbloses Triphenyl-isopropylpyrazol (80% d.Th.) mit Schmp. 131.5-134°. Nach dreimaligem Umlösen aus Methanol und Trocknen im HV schmolzen die farbl. Prismen bei 133-135°.

(GW 442) 3.137 mg Substanz, 1.890 mg H₂O, 9.812 mg CO₂
 2.631 mg Substanz, 0.212 ccm N₂ bei 23° und 707 Torr

C ₂₄ H ₂₂ N ₂ (338.4)	Ber.	C	85.17	H	6.55	N	8.28
	Gef.	C	85.36	H	6.74	N	8.65

Versuche, das Pyrazol durch Oxydation der Isopropyl-Gruppe in die entsprechende Carbonsäure zu überführen, scheiterten bisher. Nach 4stdg. Kochen mit überschüss. Kaliumpermanganat in Pyridin wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen. Die Oxydation mit 40proz. Salpetersäure im Bombenrohr führte zu einem uneinheitlichen Produkt, dessen Identifizierung nicht gelang.

f) Inden

1,3-Diphenyl-3a,8b-dihydro-4H-indeno-[1,2-c]-pyrazol (XXXII). 460 mg VIa (1.99 mMol) wurden in 5.0 ccm Benzol in der Siedehitze mit 1.0 ccm Inden (8.6 mMol) durch Zugabe von 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) umgesetzt, wobei sich die Lösung langsam rot färbte und das Hydrochlorid abschied. Nach 1½ stdg. Kochen und Aufbewahren über Nacht wurde die dunkelrote, fluoreszierende Lösung von 274 mg Niederschlag (100% d.Th.) abgesaugt und im Vak. von Solvens und überschüssigem Dipolarophil befreit. Der braune Rückstand wurde mit Äthanol angerieben und bei 140-170° (Bad)/0.004 Torr sublimiert: 482 mg XXXII (78% d.Th.). Zur Analyse wurde viermal aus Äthanol/Methylenchlorid umkristallisiert. Die hellgelben, feinen Nadeln schmolzen nach Trocknen über Phosphor-pentoxid im HV bei 171-172°.

(GW 206) 3,290 mg Substanz, 1,730 mg H₂O, 10.312 mg CO₂
3,452 mg Substanz, 0,290 ccm N₂ bei 25° und 721 Torr

C ₂₂ H ₁₈ N ₂ (310.4)	Ber.	C	85.13	H	5.84	N	9.03
	Gef.	C	85.53	H	5.88	N	9.13

g) 1,2-Dihydronaphthalin

1,3-Diphenyl-3a,4,5,9b-tetrahydro-naphtho-[1,2-c]pyrazol (XXXIII). Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 460 mg VIa (1.99 mMol) und 1.0 ccm 1,2-Dialin (7.7 mMol) in 5.0 ccm abs. Benzol wurde 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) zugefügt. Nach 20 Sek. begann die Abscheidung von Nadeln; die Lösung färbte sich langsam rotbraun. Das Erhitzen wurde nach 2 Stdn. beendet. Am nächsten Tag wurde von 267 mg Hydrochlorid (98% d.Th.) abgesaugt und im Vakuum zu 675 mg gelbbraunen Kristallen konzentriert. Aus Äthanol wurden unter Aufarbeitung der Mutterlauge 487 mg (75% d.Th.) blassgrün gelbe Nadeln mit Schmp. 148-150° gewonnen, der durch viermaliges Umlösen aus Äthanol und Trocknen im HV auf 151-152° stieg.

(GW 262) 3,310 mg Substanz, 1,910 mg H₂O, 10.305 mg CO₂
4,074 mg Substanz, 0,330 ccm N₂ bei 24° und 708 Torr

C ₂₃ H ₂₀ N ₂ (324.4)	Ber.	C	85.15	H	6.21	N	8.64
	Gef.	C	84.96	H	6.46	N	8.67

Dehydrierung mit Chloranil. 324 mg XXXIII (1.00 mMol) wurden 52 Stdn. mit 0.62 g Chloranil (2.5 mMol) in 5 ccm 1,2,3/1,2,4-Trichlorbenzol auf 170° erhitzt. Nach Ausziehen der dunkelgrünen Lösung mit 4proz. Kalilauge (12 ccm), Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels wurde bei 185-240° (Bad)/0.001 Torr ein gelbbraunes, zähes Öl übergetrieben, das aus Petroläther (80-110°) 225 mg farbl. Nadeln des 1,3-Diphenylnaphtho-[1,2-c]-pyrazols (XXXIV, 70% d.Th.) mit Schmp. 99.5-101° lieferte. Nach weiterem

Umlösen aus Petroläther (zweimal) und Äthanol (zweimal) lag der Schmp. bei 100.5-102°.

(GW 370) 2.826 mg Substanz, 1.350 mg H₂O, 8.930 mg CO₂
3.339 mg Substanz, 0.275 ccm N₂ bei 24° und 710 Torr

C ₂₃ H ₁₆ N ₂ (320.4)	Ber.	C	86.22	H	5.03	N	8.75
	Gef.	C	86.23	H	5.34	N	8.84

Phenylhydrazon des 2-Benzoyl-1-naphthols (XXXV). 2.48 g (10.0 mMol) 2-Benzoyl-1-naphthol ³⁸⁾ [gelbe Nadeln mit Schmp. 71-72° (Lit.-Schmp. ³⁸⁾ 77°); relativ schwache C=O-Schwingung bei 1637 cm⁻¹; Schmp. des blassgelben 1-Benzoyloxy-2-benzoyl-naphthalins: 165-167° (Lit.-Schmp. ⁵²⁾ 162-163°], 1.2 ccm Phenylhydrazin (12 mMol) und 20 mg p-Toluolsulfosäure wurden in einem Gemisch von 1 ccm Glykol und 5 ccm Monoäthylglykol 16 Stdn. unter Stickstoff in einem Kolben mit Steigrohr auf 150° erhitzt. Das beim Eingiessen der dunkelroten Lösung in 30 ccm Wasser erhaltene rotbraune Harz kristallisierte langsam durch. Umlösen aus 30 ccm Äthanol ergab 2.22 g Phenyl-(1-hydroxy-naphthyl-2)-keton-phenylhydrazon (XXXV) in derben orangegelben Prismen mit Schmp. 129-131°. Aus der Mutterlauge wurden durch Destillation bei 200-230° (Bad)/0.001 Torr und Umlösen aus Äthanol weitere 220 mg XXXV erhalten, so dass die Gesamtausbeute 2.44 g (72% d.Th.) betrug. Nach weiterem dreimaligem Umlösen aus Äthanol und Trocknen im HV schmolz das Produkt bei 130-131.5°.

(GW 389) 3.567 mg Substanz, 1.730 mg H₂O, 10.682 mg CO₂
3.172 mg Substanz, 0.247 ccm N₂ bei 24° und 720 Torr

C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O (338.4)	Ber.	C	81.63	H	5.36	N	8.28
	Gef.	C	81.72	H	5.43	N	8.48

Ringschluss zu 1,3-Diphenyl-naphtho-[1,2-c]-pyrazol (XXXIV). 1015 mg XXXV (3.00 mMol) wurden in einem Gemisch von 40 ccm Phosphorsäure (d = 1.70) und 30 ccm Polyphosphorsäure ⁵³⁾ (Gehalt an P₂O₅ 80-84%) innerhalb 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Umschütteln gelöst. Nach Erkalten wurde die braune Lösung in 200 ccm Eiswasser gegossen. Beim viertägigen Stehen bei Raumtemperatur schieden sich gelbe Flocken ab, deren Destillation bei 220-280° (Bad)/0.001 Torr ein orangefarbenes Öl lieferte, das noch einmal bei 210-230° (Bad)/0.001 Torr destilliert wurde. Das teilweise kristalline Produkt wurde in abs. Benzol gelöst und an Aluminiumoxyd (WOELM sauer, Akt. I) in einer 15 x 250 mm-Säule chromatographiert. Während die gefärbten Verunreinigungen am Kopf der Säule haften blieben, wurde aus den ersten Eluatn durch Abdampfen des Benzols ein farbl. Sirup erhalten, der aus Petroläther (80-110°) kristallisierte: 561 mg (58% d.Th.) farbl. Nadeln mit Schmp. 102-104°. Der Mischschmp. mit XXXIV aus der Dehydrierung von XXXIII lag bei 101-103°. Die IR-Spektren waren identisch.

h) trans-Stilben

1.3.4.5-Tetraphenyl-4.5-trans-dihydropyrazol (XXXVI). Eine Lösung von 460 mg VIa (1.99 mMol) und 1.00 g trans-Stilben (5.55 mMol) in 5.0 ccm abs. Benzol wurde auf dem siedenden Wasserbad mit 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) versetzt und unter langsamer Rotfärbung und Nadelabscheidung 8 Stdn. gekocht. Beim Auswaschen des 2 Tage später abgetrennten Niederschlags mit heissem Wasser blieben 382 mg blassgrünliche Kristalle mit Schmp. 164-166° zurück. Der wasserlösliche Anteil von 309 mg entsprach 113% d.Th. an Hydrochlorid. Aus der braunroten Mutterlauge wurden nach Verdampfen des Lösungsmittels und Absublimieren des überschüssigen Stilbens bei 75-88°/0.001 Torr durch Umkristallisieren aus Äthanol weitere 260 mg XXXVI mit Schmp. 165-167° gewonnen, so dass die Gesamtausbeute 642 mg (86% d.Th.) betrug. Nach dreimaligem Umlösen aus Äthanol und Trocknen im HV lag der Schmp. der feinen, blassgrünlichen Nadeln bei 166.5-168°.

(GW 228) 3.510 mg Substanz, 1.760 mg H₂O, 11.080 mg CO₂
 3.425 mg Substanz, 0.235 ccm N₂ bei 25° und 723 Torr

C ₂₇ H ₂₂ N ₂ (374.5)	Ber.	C	86.60	H	5.92	N	7.48
	Gef.	C	86.14	H	5.61	N	7.48

F. KLINGEMANN⁵⁴) erhielt aus Dibenzoylstilben mit Phenylhydrazin neben weiteren Produkten gelblichbraune Täfelchen mit Schmp. 212-213°. Aufgrund der Analysendaten diskutierte er 1.3.4.5-Tetraphenyl- Δ^2 -pyrazolin und 1.3.4.5-Tetraphenyl-pyrazol, um sich dann für das erstere zu entscheiden. Die Eigenschaften stimmen weder mit XXXVI noch mit der von H. KNUPFER^{11, 12}) bereiteten cis-Verbindung überein.

1.3.4.5-Tetraphenyl-pyrazol (XXXVII). Da die Dehydrierung des Pyrazolins mit Kaliumpermanganat in siedendem Aceton nicht gelang, wurden 137 mg XXXVI (0.50 mMol) 50 Stdn. mit 0.18 g Chloranil (0.73 mMol) in 5 ccm abs. Xylol unter Rückfluss erhitzt. Die braunrote Lösung, die noch Spuren des an seiner Fluoreszenz erkennbaren Ausgangsmaterials enthielt, wurde mit 4 ccm 4proz. Kalilauge extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Xylol befreit. Das bei 150-190°/0.001 Torr gewonnene hellbraune, z.T. kristalline Destillat ergab aus Cyclohexan 164 mg farbl. XXXVII (88% d.Th.) mit Schmp. 217-219°, das nach Mischschmp. und IR-Spektrum mit dem Addukt an Tolan (XLV, S.62) und dem Dehydrierungsprodukt des cis-Pyrazolins (H. KNUPFER^{11, 12})) identisch war.

J. MARSHALL⁵⁵) glaubte das 1.3.4.5-Tetraphenyl-pyrazol, Nadeln mit Schmp. 167°, aus α, α -Dibenzoyl-toluol mit Phenylhydrazin erhalten zu haben. Er gibt jedoch keine Analysendaten an. Überdies konnten A. GARCIA-BANÚS und L. MEDRANO⁵⁶) die Reaktion nicht wiederholen.

i) Acenaphthylen

7,9-Diphenyl-6b,9a-dihydro-acenaphtho-[1.2-c]-pyrazol (XXXVIII). Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 461 mg VIa (2,00 mMol) und 913 mg Acenaphthylen (6,00 mMol) in 5,0 ccm abs. Benzol wurde im Verlauf von 30 Min. ein Gemisch von 1,0 ccm Triäthylamin (7,15 mMol) und 2,0 ccm abs. Benzol eingetropfelt und anschliessend noch 45 Min. gekocht. Die Ausscheidung des Hydrochlorids fing 1 Min. nach dem Beginn des Eintropfens an, 10 Min. später schieden sich aus der orangefarbenen Lösung gelbe Kristalle ab. Nach 7stdg. Stehen bei Raumtemp. wurde vom Niederschlag abgesaugt und aus diesem durch Herauslösen des Hydrochlorids (298 mg, 108% d.Th.) mit warmem Wasser 598 mg gelbes XXXVIII gewonnen. Die Benzol-Phase wurde konzentriert und bei 75° (Bad)/0,005 Torr vom überschüssigen Dipolarophil befreit. Der braune Rückstand lieferte aus Äthanol/Chloroform weitere 26 mg XXXVIII; die Ausbeute betrug somit 624 mg (90% d.Th.) gelbe Nadeln mit Schmp. 256,5-258° (Braunfärbung). Zur Analyse wurde dreimal aus Toluol umkristallisiert und im HV getrocknet. Die blassgelben Nadeln schmolzen bei 255,5-257,5° unter Braunfärbung.

(GW 303) 3,089 mg Substanz, 1,470 mg H₂O, 9,810 mg CO₂
 3,602 mg Substanz, 0,274 ccm N₂ bei 23° und 718 Torr

C ₂₅ H ₁₈ N ₂ (346,4)	Ber.	C	86,67	H	5,24	N	8,09
	Gef.	C	86,66	H	5,32	N	8,29

5) Reaktionen mit α - β -ungesättigten Carbonestern

a) Crotonsäure-äthylester

Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 461 mg VIa (2,00 mMol) und 0,8 ccm Crotonsäureäthylester (6,5 mMol) in 5,0 ccm abs. Benzol wurde im Verlauf einer Sde. eine Lösung von 1,0 ccm Triäthylamin (7,15 mMol) in 2,0 ccm abs. Benzol eingetropfelt. Nach 5 Min. schieden sich die ersten Nadeln ab, und die Flüssigkeit begann, blau zu fluoreszieren. Nach zweistdg. Kochen hatte der hellorangefarbene Ansatz viel Hydrochlorid abgeschieden. Er wurde 6 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt, von 270 mg Hydrochlorid (98% d.Th.) befreit und zu einem braunen Öl eingedampft, das bei 0,001 Torr destilliert wurde; bei 165-185° (Bad) wurden 584 mg uneinheitlicher 1,3-Diphenyl-4 (bzw. 5)-methyl- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-(5) (bzw. 4)-äthylester (XXXIXa, 95% d.Th.) übergetrieben. Das gelbe, zähe Öl wurde noch einmal bei 175-185° (Bad)/0,001 Torr destilliert. Der grün-fluoreszierende Sirup konnte nicht kristallisiert werden.

(GW 363) 3,695 mg Substanz, 2,170 mg H₂O, 9,975 mg CO₂
 4,015 mg Substanz, 0,329 ccm N₂ bei 25° und 718 Torr

C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₂ (308,4)	Ber.	C	74,00	H	6,53	N	9,09
	Gef.	C	73,67	H	6,57	N	8,87

Versuche, das Pyrazolingemisch durch Chromatographie an Aluminiumoxyd mit Benzol zu trennen, waren erfolglos.

Dehydrierung mit Chloranil. 576 mg zähflüssiges XXXIXa (1.87 mMol) wurden 15 Stdn. mit 0.53 g Chloranil (2.15 mMol) in 5 ccm abs. Xylol unter Rückfluss erhitzt. Die rotbraune Lösung, die einen schwarzen Niederschlag abgeschieden hatte, wurde mit 4proz. Kalilauge (4; 2; 2 ccm) extrahiert und nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat zu einem braunen Sirup konzentriert, der bei 0.001 Torr destilliert wurde. Bei 175-200° (Bad) wurde ein braun-rotes Öl erhalten, das mit Aluminiumoxyd (WOELM neutral) in Petroläther (40-80°) behandelt und anschliessend aus dem gleichen Lösungsmittel kristallisiert wurde: 376 mg farbl. uneinheitlicher 1,3-Diphenyl-4(bzw.5)-methyl-pyrazol-carbonsäure-(5)(bzw.4)-äthylester (66% d.Th.), der gegen 75° sinterte und zwischen 78 und 88.5° schmolz. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Petroläther (Sdp. 40-80°) umkristallisiert. Der Schmp. der farblosen Kristalle lag nach Trocknen im HV bei 89-92° (Sintern bei 87°),

(GW 376) 3.352 mg Substanz, 1.820 mg H₂O, 9.200 mg CO₂
 3.363 mg Substanz, 0.288 ccm N₂ bei 24° und 713 Torr

C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ (306.4)	Ber.	C	74.49	H	5.92	N	9.15
	Gef.	C	74.90	H	6.07	N	9.23

Verseifung mit methanolischer Kalilauge. 2.00 g öliges XXXIXa (6.50 mMol) wurden 11 Stdn. mit 0.75 g Kaliumhydroxyd (7.5 mMol) in 8 ccm Methanol unter Rückfluss erhitzt. Nach Versetzen mit 25 ccm Wasser (geringfügige Trübung) und Ansäuern mit Salzsäure wurde mit Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Lösungsmittels aus Äthanol kristallisiert: 725 mg gelbes, uneinheitliches 1,3-Diphenyl-4(bzw. 5)-methyl-Δ²-pyrazolin (XL, 47% d.Th.) mit Schmp. 105-108° (Sintern gegen 100°); aus der Mutterlauge weitere 33 mg mit Schmp. 85-88° (Sintern bei 80°). Destillation der nicht kristallisierbaren Anteile bei 140-160° (Bad)/0.001 Torr ergab 671 mg gelbes Öl, das etwas Ausgangsmaterial enthielt (schwache Carbonylbande) und nicht weiter untersucht wurde. XL wurde viermal aus Äthanol umgelöst; die gelben Blättchen schmolzen nach Trocknen im HV noch immer unscharf bei 116-118° (Sintern bei 112°).

(GW 366) 2.854 mg Substanz, 1.810 mg H₂O, 8.490 mg CO₂
 2.771 mg Substanz, 0.296 ccm N₂ bei 24° und 719 Torr

C ₁₆ H ₁₆ N ₂ (236.3)	Ber.	C	81.32	H	6.83	N	11.86
	Gef.	C	81.18	H	7.10	N	11.61

Die spontane Decarboxylierung der Säure konnte auch bei Neutralisation mit Natriumbicarbonat nicht verhindert werden.

p-Chlorbenzphenylhydrazidchlorid (VIb) und Crotonsäure-äthylester wurden unter gleichen Bedingungen wie VIa umgesetzt. Aus 530 mg VIb (2.00 mMol) und 0,8 ccm Ester (6.5 mMol) wurden nach Destillation bei 190-205° (Bad)/0.001 Torr 660 mg 1-Phenyl-3-[p-chlorphenyl]-4(bzw. 5)-methyl- Δ^2 -pyrazolincarbonsäure-(5)(bzw. 4)-äthylester (XXXIXb, 96% d.Th.) erhalten. Zur Analyse wurde das gelbe, zähe Öl noch einmal bei 190-210° (Bad)/0.001 Torr destilliert.

(GW 403) 3.329 mg Substanz, 1.600 mg H₂O, 8.081 mg CO₂
 3.800 mg Substanz, 0.275 ccm N₂ bei 24° und 711 Torr

C ₁₉ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (342,8)	Ber.	C	66.56	H	5.59	N	8.17
	Gef.	C	66.24	H	5.38	N	7.78

b) Zimtsäure-äthylester

Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 460 mg VIa (1.99 mMol) und 0,6 ccm Zimtsäureäthylester (3,6 mMol) in 5 ccm abs. Benzol wurde 1,0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) eingetropft und 2 Stdn. erhitzt. Innerhalb weniger Sek. begann die Abscheidung des Hydrochlorids, nach 5 Min. war die Lösung orange-farben und fluoreszierte blau. Drei Tage später wurde von 273 mg Nadeln (100% d.Th.) abgesaugt, die dunkelrote Mutterlauge bei 40-90°/0.001 Torr von den leichtflüchtigen Anteilen befreit und bei 190-210° (Bad)/0.001 Torr destilliert. Das orange, zähe Öl (687 mg) ergab aus Äthanol unter Aufarbeitung der Mutterlauge 610 mg uneinheitlichen 1.3.4(bzw. 5)-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-(5)(bzw. 4)-äthylester (XLI, 83% d.Th.) mit Schmp. 116-123° (Sintern gegen 105°). Auch nach dreimaligem Umlösen aus Äthanol und Trocknen im HV schmolzen die hellgelben Kristalle noch unscharf bei 121.5-124.5° (Sintern gegen 115°).

(GW 191) 3.465 mg Substanz, 1.870 mg H₂O, 9.850 mg CO₂
 4.151 mg Substanz, 0.284 ccm N₂ bei 23° und 723 Torr

C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ (370.5)	Ber.	C	77.81	H	5.99	N	7.56
	Gef.	C	77.58	H	6.04	N	7.51

Bei den Versuchen einer chromatographischen Auftrennung der Isomeren diente abs. Benzol als Lösungsmittel. Es wurde sowohl neutrales als auch basisches Aluminiumoxyd der Aktivitätsstufen II und III verwendet. Die zunächst erhaltenen Fraktionen schmolzen bei 80-120°, worauf sich höherschmelzende Anteile mit Schmp. bis 140° anschlossen. Der Schmelzbereich der Einzelfraktionen war größer als 10°, also weiter als im Ausgangsmaterial. Versuche mit Kieselgel und Cellulosepulver als Adsorbens waren gleichfalls negativ.

Bei einem Trennungsversuch mit 1.5 g (neutrales Aluminiumoxyd, Akt. II) konnten aus einer Fraktion mit Schmp. 135-140° (trübe Schmelze) durch Umkri-

stallisieren aus Äthanol jeweils wenige mg hellgelbe, fächerartig angeordnete Nadeln mit Schmp. 177-184° (Sintern 170°) und grünlichgelbe Prismen mit Schmp. 131-133° (Sintern 126°) erhalten werden.

c) Fumarsäure- und Maleinsäure-dimethylester

1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin-trans-4.5-dicarbonsäure-dimethylester (XLII).
Zu einer Lösung von 460 mg VIa (1.99 mMol) und 800 mg Fumarsäuredimethylester (5.55 mMol) in 3.0 ccm abs. Benzol wurde auf dem siedenden Wasserbad 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) eingetropft, worauf sofort das Hydrochlorid auszufallen begann. Nach zweistdg. Kochen wurde die hellgrünliche Lösung über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt, von 275 mg Ammoniumsalz (100% d.Th.) abgesaugt und im Vak. vom Solvens befreit. Aus dem hellgelben Rückstand wurde durch zweistündiges Erhitzen auf 80° bei 0.001 Torr der überschüssige Fumarester absublimiert. Das Rohaddukt (683 mg mit Schmp. 145-146.5°) wurde aus Methanol unter Aufarbeitung der Mutterlauge umgelöst: 666 mg (99% d.Th.) mit Schmp. 149.5-151.5°. Der Mischschmp. der hellgrünlichen Kristalle mit dem von M. SEIDEL⁹⁾ aus Fumarsäuredimethylester und 2.5-Diphenyltetrazol erhaltenen Produkt (Lit.-Schmp., loc.cit.⁹⁾ Seite 53, 148-150°) lag bei 149.5-151.5°.

Maleinsäuredimethylester (0.80 g, 5.55 mMol) wurde mit VIa (460 mg, 1.99 mMol) unter den gleichen Bedingungen umgesetzt. Hier hatte sich die Reaktionslösung nach zweistündigem Erhitzen gelbrot verfärbt. Nach Absaugen von 274 mg Hydrochlorid (100% d.Th.) und Abdestillieren des überschüssigen Dipolarophils blieben 677 mg Rohaddukt mit Schmp. 142-145° zurück. Umkristallisieren aus Methanol unter Aufarbeitung der Mutterlauge lieferte 628 mg XLII (93% d.Th.) mit Schmp. 149.5-151.5°, identisch mit dem Fumarester-Addukt.

6) Reaktionen mit Alkinen

a) Phenylacetylen

1.3.5-Triphenyl-pyrazol (XLIV). 300 mg VIa (1.30 mMol) wurden in 3.0 ccm Phenylacetylen auf dem Wasserbad erhitzt und mit 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) tropfenweise versetzt. Nach wenigen Sekunden setzte die Ausscheidung des Hydrochlorids ein. Die Lösung färbte sich gelb und schliesslich kräftig rotbraun. Nach 90 Minuten wurde das Erhitzen beendet. Drei Tage später wurde von 170 mg Triäthylammoniumchlorid (95% d.Th.) abgesaugt und die dunkelrotbraune Mutterlauge im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Bei 130 bis 150° (Bad)/0.003 Torr - abschliessendes Erhitzen bis 185° - gingen 376 mg eines rötlichgelben, zähen Öles über, das neben 1.3.5-Triphenylpyrazol noch gefärbte Verunreinigungen enthielt, die durch Umkristallisieren nur schwer abgetrennt werden konnten. Behandlung mit Aktivkohle hatte wenig Erfolg. Daher wurde das gesamte

Destillat an Aluminiumoxyd (WOELM-basisch, Akt. I) in einer 700 · 25 mm-Säule mit abs. Benzol als Lösungsmittel chromatographiert.

Fraktion	Volumen des Eluats ccm	Rückstand nach Verdampfen des Lösungsmittels
1	350	rötlichbrauner Öltropfen; verworfen
2	200	hellrotbraune Kristalle
3	100	hellgelbliche Kristalle
4	100	} farblose Kristalle
5	100	
6	100	
7	100	
8	250	} gelbes Öl mit gelblichen Kristallen
9	100	
10	100	gelblicher Öltropfen; verworfen

Die Fraktionen 3-7 wurden vereinigt und aus wässr. Methanol umkristallisiert. Es wurden 215 mg reines 1.3.5-Triphenylpyrazol (XLIV, 56% d.Th.) als farbl. Pulver vom Schmp. 138-139° erhalten. Aus den Fraktionen 2, 8 und 9, sowie aus der Mutterlauge der Fraktionen 3-7 wurden weitere 64 mg schmutziggelb gefärbten Produktes gewonnen (16% d.Th.). Die Schmelzpunkte lagen zwischen 128 und 137°. Zur Analyse wurde mehrmals aus Methanol umkristallisiert und bei 20° im HV über Phosphorpentoxyd getrocknet; Schmp. 138.5-139.5°. Ein authent. Präparat ³⁵⁾ zeigte gleichen Schmp. und gab in der Mischung keine Depression. Auch die IR-Spektren waren identisch.

(GW 116) 3.508 mg Substanz, 1.780 mg H₂O, 10.897 mg CO₂
 2.100 mg Substanz, 0.183 ccm N₂ bei 25° und 720 Torr

C₂₁H₁₆N₂ (296.4) Ber. C 85.11 H 5.44 N 9.45
 Gef. C 84.77 H 5.68 N 9.46

b) Tolan

1.3.4.5-Tetraphenylpyrazol (XLV). Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 2.30 mg VIa (10.0 mMol) und 3.70 g Tolana (20.8 mMol) in 20 ccm abs. Benzol wurden 3.0 ccm Triäthylamin (21.5 mMol) zugefügt. Nach 10 Sek. begann die Abscheidung des Hydrochlorids, und die Lösung färbte sich braun. Nach vierstdg. Erhitzen wurde 6 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt, von

1.04 g Hydrochlorid (76% d.Th.) abgesaugt und das Benzol abgedampft. Die Destillation des Rückstandes bei 0.01 Torr ergab bis 145° (Bad) überschüssiges Tolan, dem bei 180-215° (Bad) ein rotbraunes, zähes Öl folgte, aus dem durch Behandeln mit 6 ccm Methanol 24 mg VIa zurückgewonnen wurden. Daneben wurden braune Kristalle erhalten, deren Sublimation bei 160-175° (Bad)/0.003 Torr ein hellbraunes Produkt lieferte. Umkristallisieren aus wenig Methanol ergab 98 mg farblose Kristalle (2.6% d.Th.) mit Schmp. 217-9°. Nach Umlösen aus Petroläther lag der Schmp. bei 216-218°. Das Produkt ist identisch mit XXXVII (S. 57) und dem von M. SEIDEL⁹⁾ aus der Thermolyse des Diphenyltetrazols erhaltenen Addukt. (Lit.-Schmp., loc.cit.⁹⁾, Seite 57: 213-215°).

7) Reaktionen mit Carbodiimiden

Diisopropyl-carbodiimid. Eine rückflussiedende Lösung von 1154 mg VIa (5.00 mMol) und 1225 mg Diisopropyl-carbodiimid (9.7 mMol) in 12 ccm abs. Benzol wurde mit 2.5 ccm Triäthylamin (17.9 mMol) versetzt. Nach 30 Sek. begann die Nadelausscheidung; die Lösung färbte sich orangerot. Nach 4 Std. wurde das Erhitzen beendet. Zwei Tage später wurde von 727 mg wasserlöslichen Kristallen (106% d.Th.) und 9 mg wasserunlöslichem, farblosem Material mit Schmp. oberhalb 315° abgesaugt. Die Mutterlauge wurde zu einem Sirup (1.28 g) konzentriert, der aus Äthanol unter Aufarbeitung der Mutterlaugen 399 mg 5.5'-Spirobis-[1.3-diphenyl-4-isopropyl-1,2,4-triazolin] (XLVIa, 31% d.Th.), blassgelbe Kristalle mit Schmp. 220-222° ergab. Nach weiterem dreimaligem Umlösen aus Äthanol schmolzen die elfenbeinfarbenen Kristalle bei 221-223°.

(GW 269) 2.336 mg Substanz, 1.450 mg H₂O, 6.582 mg CO₂
3.508 mg Substanz, 0.528 ccm N₂ bei 23° und 722 Torr

C ₃₃ H ₃₄ N ₆ (514.7)	Ber.	C	77.01	H	6.66	N	16.33
	Gef.	C	76.89	H	6.94	N	16.49

9.14 (5.45) mg XLVIa führten in 212.4 (113.5) mg Exalton (Konstante: 23.15) zu einer Depression von 1.95° (2.18°).

Mol.-Gew. Ber. 514.7 Gef. 513 (511).

Dicyclohexyl-carbodiimid. Der Versuch wurde mit den gleichen molaren Mengen durchgeführt. Nach Absaugen von 706 mg Hydrochlorid (103% d.Th.) wurde die Mutterlauge an der Wasserstrahlpumpe vom Lösungsmittel und dann durch Erhitzen bis 140°/0.003 Torr vom überschüssigen Reagenz befreit. Mehrfaches Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol unter Aufarbeitung der Mutterlaugen ergab 682 mg der blassgelben Kristalle des 5.5'-Spirobis-[1.3-diphenyl-4-cyclohexyl-1,2,4-triazolins] (XLVIb, 46% d.Th.) mit Schmp. 253-255°. Nach weiterem dreimaligem Umlösen aus Cyclohexan und Trocknen im HV lag der

Schmp. des farbl. Kristallpulvers bei 253.5-255° (Sintern gegen 248°; Schmp. der blassgelb wiedererstarten Probe: 251-253°).

(GW 199-230)	3.253 mg Substanz,	2.120 mg H ₂ O,	9.400 mg CO ₂
	3.512 mg Substanz,	2.280 mg H ₂ O,	10.120 mg CO ₂
	3.593 mg Substanz,	0.461 ccm N ₂ bei 24° und 724 Torr	
	3.008 mg Substanz,	0.382 ccm N ₂ bei 23° und 726 Torr	
C ₃₉ H ₄₂ N ₆ (594.8)	Ber.	C 78.75	H 7.12 N 14.13
	Gef.	C 78.86	H 7.29 N 14.05
		78.64	7.26 13.99

Wegen der geringen Löslichkeit von XLVIb in Exalton konnte die Molekulargewichtsbestimmung nur in Campher durchgeführt werden, wobei wegen teilweiser Zersetzung extrapoliert wurde. 6.32 (9.31) mg XLVIb bewirkten in 129.9 (201.7) mg Campher (Konstante: 38.65) eine Depression von 2.85° (3.23°).

Mol.-Gew. Ber. 594.8 Gef. 661 (552).

8) Reaktionen mit Nitrilen

a) Benzonitril

1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol (XLVII). 460 mg VIa (1.99 mMol) und 1.0 ccm Benzonitril (1.0 mMol) wurden in 5.0 ccm abs. Benzol in der Siedehitze mit 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) versetzt. Unter Rotorangefärbung schied sich langsam das Hydrochlorid ab. Nach 9stdg. Erhitzen wurde eine Woche bei Raumtemperatur aufbewahrt, von 295 mg Niederschlag abgesaugt und die Mutterlauge zu einem braunen Öl konzentriert, das bei 140-185° (Bad)/0.001 Torr destilliert wurde. Nach Behandeln mit Aluminiumoxyd in Benzol und mit Tierkohle in Methanol schieden sich derbe, braune, etwas schmierige Kristalle ab, die nach zweimaligem, verlustreichem Umlösen aus wässr. Methanol (20% Wasser) 111 mg farbl. verfilzte Nadeln (19% d.Th.) mit Schmp. 99-102° ergaben, der nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol auf 101.5-103.5° stieg. Der Mischschmp. mit authent. XLVII⁴²⁾ und der Vergleich der IR-Spektren bestätigten die Identität.

In einem weiteren Versuch wurden 231 mg VIa (1.00 mMol) in 2.0 ccm Benzonitril 5 Stdn. auf 100° und anschliessend 11 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach Abziehen des Benzonitrils bei 30°/0.003 Torr wurde der Rückstand (297 mg) mit wenig Äthanol behandelt: 202 mg VIa (87% des Einsatzes) mit Schmp. 129-130.5° (Mischschmp. 130-131°) wurden zurückgewonnen.

b) p-Chlorbenzonitril

1-Phenyl-3,5-di-[p-chlorphenyl]-1,2,4-triazol (XLVIII). Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 530 mg p-Chlorbenz-phenylhydrazid-chlorid (Vib, 2,00 mmol) und 1041 mg p-Chlorbenzonitril (8,00 mmol) in 5,0 ccm abs. Benzol wurde 1,0 ccm Triäthylamin (7,15 mmol) zugefügt. Die Lösung färbte sich langsam orange, nach 5 Min. begann die Nadelabscheidung. Nach 9stdg. Kochen und 3 Tagen bei Raumtemp. wurde von 273 mg Hydrochlorid (99% d.Th.) abgesaugt und die Mutterlauge durch Erhitzen bis 180° (Bad)/10 Torr vom Lösungsmittel und überschüssigem Dipolarophil befreit. Hierauf wurde bei 190-240° (Bad)/0,001 Torr ein schwarzbraunes, zähes Öl übergetrieben, das an Aluminiumoxyd (MERCK, Akt. I) mit Benzol chromatographiert wurde. Die ersten Eluatfraktionen ergaben nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol 383 mg XLVIII (52% d.Th.) mit Schmp. 142,5-144°. Nach weiterem zweimaligem Umlösen aus Äthanol und Trocknen im HV schmolzen die farbl. Nadeln bei 142,5-144°.

(GW 364/4) 3,049 mg Substanz, 1,010 mg H₂O, 7,357 mg CO₂
2,714 mg Substanz, 0,287 ccm N₂ bei 25° und 724 Torr

C ₂₀ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ (366,2)	Ber.	C	65,59	H	3,58	N	11,47
	Gef.	C	65,85	H	3,71	N	11,54

IR- und UV-Spektrum (Maxima in Chloroform für XLVIII 256 mμ, log ε 4,55; für 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol 246 mμ, log ε 4,43) bestätigten die Struktur.

Die Chromatographie lieferte noch 11 mg farbl. Blättchen mit Schmp. 198-200° (Äthanol), die IR-Vergleich und Mischprobe als p-Chlorbenzanilid (2% d.Th.) auswiesen. Vgl. dazu auch die Selbstzersetzung von Vib, S. 75.

9) Reaktionen der Hydrazidchloride
der Oxaläthylestersäure und der Brenztraubensäure

Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazidchlorid (IL) und Norbornen

Eine Lösung von 340 mg IL^{16, 43} (1,50 mmol) und 0,50 g Norbornen (5,3 mmol) in 5,0 ccm abs. Tetrahydrofuran wurde bei Raumtemperatur mit 1,0 ccm Triäthylamin (7,15 mmol) versetzt. Nach 25 Min. begannen sich Nadeln abzuschcheiden. 3 Tage später wurde die hellbraungelbe Lösung von 176 mg Triäthylammoniumchlorid (85% d.Th.) abgesaugt und vom Lösungsmittel befreit; der Rückstand kristallisierte aus Äthanol; 319 mg 1-Phenyl-3-carbäthoxy-4,7-methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-indazol (1,75% d.Th.) mit Schmp. 80,5-82,5°. Dreimaliges Umlösen aus Äthanol/Wasser (3:1) und Trocknen im HV erhöhte den Schmp. der blassgrün-gelben Nadeln auf 82,5-85°.

(GW 306) 3.789 mg Substanz, 2.380 mg H₂O, 9.962 mg CO₂
 3.277 mg Substanz, 0.303 ccm N₂ bei 23° und 720 Torr

C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₂ (284.4)	Ber.	C	71.80	H	7.09	N	9.85
	Gef.	C	71.75	H	7.03	N	10.10

Ein zweiter Versuch wurde in Benzol bei 80° durchgeführt. In eine unter Rückfluss siedende Lösung von 453 mg IL (2.00 mMol) und 1.00 g Norbornen (10.6 mMol) in 6.0 ccm abs. Benzol wurde ein Gemisch von 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) und 2.0 ccm Benzol im Verlauf von 30 Min. eingetropft, wobei nach 10 Min. die Abscheidung des Hydrochlorids begann. Die gelbe Reaktionslösung wurde anschliessend noch weitere 60 Min. gekocht. Am nächsten Tag wurde nach Absaugen von 265 mg Triäthylammoniumchlorid (96% d.Th.) und Verdampfen des Lösungsmittels aus wässr. Äthanol unter Aufarbeitung der Mutterlaugen kristallisiert: 477 mg L (84% d.Th.) mit Schmp. 80.5-82.5°.

1.5-Diphenyl-3-carbäthoxy-Δ²-pyrazolin (LI). In eine unter Rückfluss siedende Lösung von 453 mg IL (2.00 mMol) und 1.0 ccm Styrol (8.7 mMol) in 6.0 ccm Benzol wurden im Verlauf von 50 Min. 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) und 2.0 ccm Benzol eingetropft. Bereits nach 10 Min. bildeten sich die ersten Nadeln des Hydrochlorids. Nach 1 Stde. Kochen und Aufbewahren über Nacht bei Raumtemp. wurde von 254 mg Hydrochlorid (92% d.Th.) abgesaugt und die Mutterlauge zu einem gelben Sirup konzentriert, der aus 90proz. Äthanol kristallisierte: 454 mg (77% d.Th.) mit Schmp. 89-91°. Nach weiterem dreimaligem Umlösen aus Äthanol/Wasser und Trocknen im HV schmolzen die blassgelben Stäbchen bei 90-91°.

(GW 324) 2.836 mg Substanz, 1.600 mg H₂O, 7.692 mg CO₂
 3.195 mg Substanz, 0.275 ccm N₂ bei 24° und 721 Torr

C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ (294.3)	Ber.	C	73.45	H	6.16	N	9.52
	Gef.	C	74.01	H	6.31	N	9.38

Dehydrierung mit Chloranil. 1177 mg LI (4.00 mMol) wurden mit 1.23 g Chloranil (5.0 mMol) 8 Stdn. in 10 ccm abs. Xylol unter Rückfluss erhitzt. Am nächsten Tag wurde von 685 mg Tetrachlorhydrochinon (2.8 mMol) abgesaugt und die Mutterlauge mit 4proz. Kalilauge (8; 5; 4 ccm) ausgeschüttelt. Die gelbe Xylollösung wurde gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Rückstand lieferte bei 170-185° (Bad)/0.003 Torr 1.204 g eines braunen Öls. Behandeln mit Petroläther (40-80°) ergab 845 mg farbloses 1.5-Diphenyl-3-carbäthoxypyrazol (LII, 72% d.Th.) mit Schmp. 86-88°. Nach weiterem Umkristallisieren aus Petroläther lag der Schmp. bei 88.5-89.5°. Eine authent. Probe ⁴⁴⁾ (Lit.-Schmp. 90°) schmolz bei 87.5-88.5° (Sintern gegen 84°). Mischschmp. (88-90°) und Vergleich der IR-Spektren bestätigten die Identität.

1-Phenyl-3-acetyl-4,7-methano-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-indazol (LIVa).

In eine rückflussiedende Lösung von 590 mg Brenztraubensäure-phenylhydrazid-chlorid ¹⁷⁾ (LIIIa, 3.00 mMol) und 1.00 g Norbornen (10.6 mMol) in 6.0 ccm abs. Benzol wurde 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) eingetropft. Die Lösung begann nach 30 Sek. Nadeln auszuscheiden und sich orange und schliesslich rot zu färben. Nach 2stdg. Kochen blieb der Ansatz über Nacht bei Raumtemp. stehen, um dann von 411 mg Hydrochlorid (100% d.Th.) befreit zu werden. Der beim Eindampfen der Mutterlauge erhaltene braungelbe Sirup wurde bei 0.001 Torr destilliert. Bei 120-130° (Bad) gingen 695 mg eines orange gefärbten, zähen Öls über, das aus Petroläther (30-60°) 642 mg (84% d.Th.) mit Schmp. 116.5-118.5° (Sintern gegen 105°) ergab. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Petroläther (30-60°) und Trocknen im HV schmolz das gelbe Produkt bei 119.5-121° (Sintern gegen 107°); die Schmelze erstarrte nicht wieder.

(GW 294) 3.065 mg Substanz, 2.000 mg H₂O, 8.460 mg CO₂
 2.982 mg Substanz, 0.312 ccm N₂ bei 25° und 710 Torr

C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O (254.3)	Ber.	C	75.56	H	7.13	N	11.01
	Gef.	C	75.32	H	7.30	N	11.20

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von LIVa bildete schwarzviolette, mit dunkel-roter Farbe lösliche Nadeln (aus Äthanol/Essigester); es schmolz bei 228.5-230° unter Zersetzung.

(GW 294a) 3.369 mg Substanz, 1.610 mg H₂O, 7.550 mg CO₂

C ₂₂ H ₂₂ N ₆ O ₄ (434.5)	Ber.	C	60.82	H	5.11
	Gef.	C	61.16	H	5.35

1-Phenyl-3-acetyl-cis-1.3a.4.5.6.6a-hexahydro-cyclopentapyrazol (LV).

Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 590 mg LIIIa (3.00 mMol) und 1.5 ccm Cyclopenten (17 mMol) in 6.0 ccm abs. Benzol wurden 1.5 ccm Triäthylamin (10.7 mMol) hinzugefügt. Nach 5 Sek. begann die Nadelabscheidung, die Lösung färbte sich orangerot. Es wurde nach 6stdg. Kochen von 410 mg Hydrochlorid (100% d.Th.) abgesaugt. Bei 145-165° (Bad)/0.001 Torr ging ein orangegelbes, dann braunes Öl über, das an Aluminiumoxyd (MERCK Akt. I, 550x18 mm-Säule) mit Benzol chromatographiert wurde. Nachdem die erste Bande einen nicht kristallisierbaren Sirup geliefert hatte, erbrachte die folgende breite, gelbe Bande nach Umlösen aus Methanol 274 mg (40% d.Th.) gelbe Nadeln mit Schmp. 103.5-105.5°, die nach weiterem viermaligem Umlösen aus wässr. Methanol und Trocknen im HV über Phosphorpentoxyd bei 104-105.5° schmolzen.

(GW 300) 4.177 mg Substanz, 2.750 mg H₂O, 11.280 mg CO₂
 2.993 mg Substanz, 0.337 ccm N₂ bei 23° und 710 Torr

C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O (228.3)	Ber.	C	73.65	H	7.07	N	12.27
	Gef.	C	73.52	H	7.27	N	12.12

1.5-Diphenyl-3-acetyl- Δ^2 -pyrazolin (LVI). Eine Lösung von 590 mg LIIIa (3.00 mMol) und 1.5 ccm Styrol (13 mMol) in 6.0 ccm abs. Benzol wurde 3 Stdn. mit 1.5 ccm Triäthylamin (10.7 mMol) gekocht. Am nächsten Tag wurde die orangerote Lösung von 415 mg Salz (100% d.Th.) abgesaugt und nach Abdampfen des Solvens bei 155-190° (Bad)/0.001 Torr ein rotes, öliges Destillat erhalten, das aus Petroläther (40-80°) 512 mg mit Schmp. 102-105° ergab. Aus der Mutterlauge wurden durch Chromatographieren (Aluminiumoxyd-MERCK Akt. I, Benzol, 300 x 15 mm-Säule) weitere 60 mg LVI mit Schmp. 104-106° (Petroläther, Sdp. 40-80°) erhalten, so dass die Ausbeute insgesamt 572 mg LVI (72% d.Th.) betrug. Zur Analyse wurde viermal aus Petroläther (40-80°) umgelöst und im HV über Paraffinschnitzeln getrocknet. Schmp. der gelben Spiesse: 104.5-106.5°.

(GW 298)	3.054 mg Substanz,	1.620 mg H ₂ O,	8.610 mg CO ₂		
	3.450 mg Substanz,	0.344 ccm N ₂ bei 24° und 704 Torr			
C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O (264.3)	Ber.	C 77.24	H 6.10	N 10.60	
	Gef.	C 76.93	H 5.93	N 10.62	

1.5-Diphenyl-3-acetylpyrazol (LVII). 1057 mg LVI (4.00 mMol) wurden mit 1.6 g Chloranil (6.5 mMol) in 10 ccm abs. Xylol 24 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. (Bei einem ersten Versuch wurden nach 9stdg. Reaktion beträchtliche Mengen Ausgangsmaterial zurückgewonnen.) Nach fünftägigem Stehen im Kühlschrank hatten sich 916 mg unreines Tetrachlorhydrochinon (3.7 mMol) abgeschieden. Die Mutterlauge wurde mit 4proz. Kalilauge (10; 8; 6 ccm) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und zu einem braunen Öl konzentriert. Bei 155-170° (Bad)/0.001 Torr wurden 1155 mg braunrotes Öl übergetrieben. Aus Petroläther (40-60°) schieden sich 460 mg farbl. Kristalle ab. Aus der Mutterlauge wurden durch Behandeln mit Aluminiumoxyd und eine zweite Destillation weitere 147 mg gewonnen, so dass die Gesamtausbeute 607 mg (58% d.Th.) mit Schmp. 88-89.5° betrug. Zur Analyse wurde zweimal aus Petroläther umgelöst. Der Schmp. lag dann bei 88.5-89.5°.

(GW 331)	4.770 mg Substanz,	2.300 mg H ₂ O,	13.580 mg CO ₂		
	3.293 mg Substanz,	0.321 ccm N ₂ bei 24° und 724 Torr			
C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O (262.3)	Ber.	C 77.84	H 5.38	N 10.68	
	Gef.	C 77.69	H 5.39	N 10.67	

Bei der Bereitung des Vergleichsmaterials ⁴⁵⁾ wurde zunächst durch Destillation bei 190-205° (Bad)/0.005 Torr und dann nach einer weiteren Destillation bei 100-160° (Bad)/0.003 Torr durch Behandeln mit Methanol gereinigt. Das authent. 1.5-Diphenyl-3-acetylpyrazol schmolz nach zweimaligem Umlösen aus Petroläther (40-60°) unter Zusatz von Aluminiumoxyd bei 87.5-89° (Lit.-Schmp. 88°). Mischprobe (87.5-89.5°) und Vergleich der IR-Spektren bestätigten die Identität des Produktes.

1-[2',4'-Dichlorphenyl]-3-acetyl-4,7-methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-indazol (LIVb). In eine rückflussiedende Lösung von 797 mg Brenztraubensäure-[2,4-dichlorphenyl]-hydrazidchlorid ¹⁷⁾ (LIHb, 3,00 mMol) und 1,00 g Norbornen (10,6 mMol) in 6,0 ccm abs. Benzol wurde im Verlauf einer Stunde ein Gemisch von 1,0 ccm Triäthylamin (7,15 mMol) ~~in~~ 2,0 ccm Benzol eingetropf. Schon nach 5 Min. begann die Nadelabscheidung, die Lösung färbte sich zunehmend rot. Anschliessend wurde noch weitere 30 Min. gekocht. Am nächsten Tag wurden 414 mg Hydrochlorid (100% d.Th.) abgetrennt. Destillation bei 155-170° (Bad)/0,003 Torr lieferte ein orangerotes, zähes Öl (891 mg), das mit Aluminiumoxyd in Petroläther (40-80°) behandelt wurde. Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel unter Aufarbeitung der Mutterlauge ergab 564 mg (58% d.Th.). Weiteres Produkt konnte wegen seiner hohen Löslichkeit und seiner geringen Kristallisationstendenz nicht mehr isoliert werden. Der Schmp. der blassgrüngelben Nadeln lag bei 77-79°. Viermaliges Umlösen aus Petroläther (40-80°) unter Kühlen mit Trockeneis änderte den Schmp. nicht. Nach Trocknen im HV wurde analysiert.

(GW 305) 3,514 mg Substanz, 1,520 mg H₂O, 7,662 mg CO₂
 2,872 mg Substanz, 0,231 ccm N₂ bei 25° und 716 Torr

C ₁₆ H ₁₆ ClN ₂ O (323,2)	Ber.	C	59,45	H	4,99	N	8,67
	Gef.	C	59,50	H	4,84	N	8,68

10) Additionsreaktionen des Nitrilimins aus Diphenylchlorformazan

a) Norbornen

1-Phenyl-3-phenylazo-4,7-methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-indazol (LXI), 517 mg 1,5-Diphenyl-3-chlorformazan ¹⁸⁾ (LX, 2,00 mMol) wurden in 6,0 ccm abs. Benzol mit 1,00 g Norbornen (10,6 mMol) nach Zugabe von 1,0 ccm Triäthylamin (7,15 mMol) unter Rückfluss 2 Stdn. erhitzt. Nach 1 Min. begann die Ausscheidung des Hydrochlorids, und die Lösung wurde dunkelrotbraun. Nach 2 Tagen wurde von 269 mg Nadeln (98% d.Th.) abgesaugt. Der Rückstand der Mutterlauge kristallisierte aus Äthanol: 211 mg (33% d.Th.) mit Schmp. 151-153°. Zur Analyse wurde viermal aus Äthanol umkristallisiert. Nach Trocknen im HV schmolzen die roten Nadeln bei 154-155°.

(GW 194) 3,431 mg Substanz, 2,070 mg H₂O, 9,560 mg CO₂
 3,720 mg Substanz, 0,603 ccm N₂ bei 27° und 722 Torr

C ₂₀ H ₂₀ N ₄ (316,4)	Ber.	C	75,92	H	6,37	N	17,71
	Gef.	C	76,04	H	6,75	N	17,52

45°-Versuch, 517 mg LX (2.00 mMol) wurden bei 45° wie oben mit 1.00 g Norbornen (10.6 mMol) in 17 ccm abs. Benzol durch Zugabe von 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) umgesetzt. Nach 44 Stdn. wurde auf Raumtemp. abgekühlt und 5 Tage aufbewahrt: 269 mg Hydrochlorid (98% d.Th.) und 253 mg LXI (40% d.Th.) mit Schmp. 153-154.5°.

b) Styrol

1,5-Diphenyl-3-phenylazo- Δ^2 -pyrazolin (LXII). Zu 430 mg LX (1.66 mMol) in 15 ccm Styrol wurde bei 45° 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch, das 24 Stdn. auf dieser Temperatur gehalten wurde, färbte sich langsam rotbraun und schied das Hydrochlorid ab (221 mg, 97% d.Th.). Die Mutterlauge wurde bei 45°/0.1 Torr vom überschüssigen Dipolarophil befreit. Die braunroten Kristalle wurden aus Äthanol unter Aufarbeitung der Mutterlauge umkristallisiert: 492 mg (91% d.Th.) rote Nadeln mit Schmp. 174-175°, der nach fünfmaligem Umlösen aus Äthanol und Trocknen im HV über Phosphorpentoxyd auf 175-176° stieg.

(GW 302a)	2.872 mg Substanz,	1.530 mg H ₂ O,	8.158 mg CO ₂
	2.961 mg Substanz,	0.478 ccm N ₂ bei 26° und 710 Torr	

C ₂₁ H ₁₈ N ₄ (326.4)	Ber.	C	77.28	H	5.56	N	17.17
	Gef.	C	77.52	H	5.96	N	17.22

1,5-Diphenyl-3-phenylazo-pyrazol (LXIII). 653 mg LXII (2.00 mMol) wurden mit 0.60 g Chloranil (2.4 mMol) in 5 ccm abs. Xylol 8 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde die rotbraune Lösung mit 4proz. Kalilauge (4; 3; 3; 2 ccm) extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Xylol wurde abgedampft und der Rückstand aus Äthanol kristallisiert: 606 mg (93% d.Th.) mit Schmp. 125.5-127.5°. Nach weiterem viermaligem Umlösen aus Äthanol und Trocknen über Phosphorpentoxyd im HV hatte sich der Schmp. der orangefarbenen Prismen nicht geändert.

(GW 382)	3.326 mg Substanz,	1.510 mg H ₂ O,	9.470 mg CO ₂
	3.368 mg Substanz,	0.539 ccm N ₂ bei 23° und 715 Torr	

C ₂₁ H ₁₆ N ₄ (324.4)	Ber.	C	77.75	H	4.97	N	17.27
	Gef.	C	77.70	H	5.08	N	17.36

1,5-Diphenyl-3-aminopyrazol (LXIV). 324 mg der orangefarbenen Azoverbindung LXIII (1.00 mMol) nahmen in 40 ccm Essigester bei 22° und 707 Torr im Verlauf von 3 Stdn. mit RANEY-Nickel als Katalysator 53.4 ccm Wasserstoff (102% d.Th.) auf. Die blassgelbe Lösung wurde vom Katalysator befreit und das Solvens verdampft. Aus dem zurückbleibenden gelbbraunen Sirup gingen bis 70°

(Bad)/ 0.001 Torr 76 mg eines farbl. Öls über, das durch sein Benzoylderivat (Schmp. 163-165°; keine Depression mit authent. Produkt) als Anilin (82% d.Th.) identifiziert wurde. Bei 165-180° (Bad) folgten 253 mg blassgelbes Öl, das teilweise erstarrte. Umlösen aus Äthanol mit Tierkohle unter Aufarbeitung der Mutterlauge ergab 205 mg (87% d.Th.) mit Schmp. 138-140°. Zur Analyse wurde viermal aus Petroläther (Sdp. 80-110°) umkristallisiert; die blassgelben Kristalle schmolzen nach Trocknen im HV bei 140-142°.

(GW 392) 2.989 mg Substanz, 1.520 mg H₂O, 8.361 mg CO₂
 2.851 mg Substanz, 0.464 ccm N₂ bei 24° und 721 Torr

C ₁₅ H ₁₃ N ₃ (235.3)	Ber.	C	76.57	H	5.57	N	17.86
	Gef.	C	76.33	H	5.69	N	17.75

Desaminierung zu LXV. Nachdem Versuche, das Amin in Salzsäure zu diazotieren, stets zur Ausscheidung amorpher Materials geführt hatten, wurde die Reaktion in konz. Schwefelsäure durchgeführt. Die gelbe Lösung von 471 mg LXIV (2.00 mMol) in 6.0 ccm konz. Schwefelsäure wurde bei 0° mit der Lösung von 150 mg Natriumnitrit (2.18 mMol) in 4.0 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 2½ Stdn. bei 0° wurde auf 80 g Eis gegossen und die opaleszierende, blassgelbe Flüssigkeit mit 5 ccm 50proz. unterphosphoriger Säure versetzt. Nach 2 Tagen im Kühlschrank und 24 Stdn. bei Raumtemp. wurden die blassgelben Flocken abgesaugt, die Mutterlauge mit Natronlauge neutralisiert und mit Methylenchlorid extrahiert. Der Extrakt wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, eingedampft und zusammen mit dem Niederschlag bei 0.001 Torr destilliert. Bei 130-150° (Bad) wurden 336 mg eines gelben Öls erhalten, das mit Aktivkohle in Methanol behandelt und erneut bei 125-135° (Bad)/ 0.001 Torr destilliert wurde. Das blassgelbe ölige 1.5-Diphenylpyrazol (LXV, 322 mg, 73% d.Th.) erstarrte farbl. und zeigte Schmp. 49.5-51.5°. Aus Petroläther (Sdp. 40-60°) unter Tiefkühlung farbl. Nadeln mit Schmp. 49-50.5°. Der Mischschmp. mit authent. 1.5-Diphenylpyrazol⁴⁴) (Schmp. 48-49.5°; Lit.-Schmp. 56°) lag bei 48.5-50°. Die IR-Spektren waren identisch.

11) Hydrazidchloride und Triäthylamin

a) Bildung von Dihydotetrazinen

Oxalsäure-äthylester-p-nitrophenylhydrazid-chlorid¹⁶) (IL, C₆H₄pNO₂ statt C₆H₅). Eine Lösung von 408 mg IL (C₆H₄pNO₂ statt C₆H₅, 1.50 mMol) in 5.0 ccm abs. Tetrahydrofuran wurde bei Raumtemp. nach Zugabe von 0.50 g Norbornen (5.3 mMol) mit 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) versetzt. Der Ansatz wurde sofort braunorange und schied gelbe Kristalle ab. Schliesslich bildeten sich auch die Nadeln des Hydrochlorids. Nach 12 Tagen wurde vom Nie-

derschlag abgesaugt und das Triäthylammoniumchlorid (204 mg, 99% d.Th.) mit heissem Wasser herausgelöst. Die orangefarbenen Prismen (163 mg) schmolzen bei 234-235,5° (Sintern gegen 225°) unter teilweiser Zersetzung. Aus der grün-braunen Mutterlauge wurden nach Verdampfen des Tetrahydrofurans weitere 46 mg braunrote Kristalle mit Zersp. 231-233° (Eisessig) gewonnen, so dass die Ausbeute an 1,4-Di-[p-nitrophenyl]-3,6-dicarbäthoxy-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (LXVII) insgesamt 209 mg (59% d.Th.) betrug. Zur Analyse wurde dreimal aus Eisessig umgelöst und 10 Stdn. bei 20° im HV über Kaliumhydroxyd getrocknet. Die orangefarbenen Kristallflitter schmolzen bei 236-237,5° unter teilweiser Zersetzung und Gasentwicklung. Maxima der UV-Absorption in Chloroform: 250 mμ (log ε 4.20), 379 mμ (log ε 4.49).

(GW 136) 3.849 mg Substanz, 1.370 mg H₂O, 7.168 mg CO₂
3.774 mg Substanz, 0.612 ccm N₂ bei 23° und 721 Torr

C ₂₀ H ₁₈ N ₆ O ₈ (470.4)	Ber.	C	51.07	H	3.86	N	17.87
	Gef.	C	50.82	H	3.98	N	17.74

7.16 (11.97) mg LXVII ergaben in 103.49 (135.84) mg eines bei 174.80° schmelzenden Camphers mit der bei Naphthalin ermittelten Gefrierpunktskonstanten von 37.57 eine Depression von 6.05° (7.20°).

Mol.-Gew. Ber. 470.4 Gef. 437 (460).

Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid-chlorid (IL) ^{16,43}). Die hellgelbe Lösung von 340 mg IL (1.50 mMol) in 5.0 ccm abs. Tetrahydrofuran wurde bei Raumtemp. mit 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) versetzt (0.25m an Hydrazid-chlorid). 20 Min. später begann sich das Hydrochlorid abzuscheiden. Nach 30 Tagen wurde die dunkelbraune Lösung von 203 mg Triäthylammoniumchlorid (99% d.Th.) abgesaugt. Bei 215-250° (Bad)/0.001 Torr wurde ein rotbraunes Öl übergetrieben, das aus wenig Äthanol 59 mg rotorangefarbene Kristalle ergab. Aus der Mutterlauge wurde durch eine weitere HV-Destillation, Chromatographieren (Aluminiumoxyd MERCK Akt. I, Benzol) und Umlösen aus Äthanol eine zweite Fraktion von 30 mg gewonnen. Gesamtausbeute: 89 mg 1,4-Diphenyl-3,6-dicarbäthoxy-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (LXVIII), 31% d.Th.) mit Schmp. 90-92°. Nach viermaligem Umlösen aus Äthanol lag der Schmp. der orange gefärbten Stäbchen bei 91.5-93°. Maxima der UV-Absorption in Chloroform: 256 mμ (log ε 3.92) und 316 mμ (log ε 4.14).

(GW 414) 3.143 mg Substanz, 1.560 mg H₂O, 7.260 mg CO₂
2.932 mg Substanz, 0.396 ccm N₂ bei 24° und 717 Torr

C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₄ (380.4)	Ber.	C	63.15	H	5.30	N	14.73
	Gef.	C	63.04	H	5.55	N	14.64

Ein zweiter Ansatz wurde in 0.53m Lösung durchgeführt: 1814 mg IL (8.00 mMol) wurden 30 Tage bei Raumtemperatur mit 3.0 ccm Triäthylamin (21.5 mMol) in 12.0 ccm abs. Tétrahydrofuran umgesetzt. Nach Absaugen von 1075 mg Hydrochlorid (98% d.Th.) wurde wie oben aufgearbeitet: 891 mg LXVIII (59% d.Th.).

D.A.BOWACK und A.LAPWORTH ⁴³⁾ beschreiben die Bildung tieferer, metallisch schimmernder Kristalle mit Schmp. 145-146° (Essigester) aus Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid-bromid bzw.-chlorid mit überschüssiger Soda in wässr. Alkohol. Aufgrund der Analysendaten und des ebullioskopisch bestimmten Molekulargewichtes halten die Autoren das Produkt für 1.4-Diphenyl-3.6-dicarbäthoxy-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin. W.BAKER und Mitarbeitern ⁴⁶⁾ erscheint die Dihydro-tetrazin-Struktur dieser Verbindung wegen ihrer Farbe und ihres UV-Spektrums unwahrscheinlich.

Alkalische Verseifung. Eine Lösung von 380 mg LXVIII (1.00 mMol) in 8 ccm Äthanol wurde mit 2.0 ccm 20proz. wässriger Kalilauge (7.1 mMol) 4 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Nach Ansäuern der orangefarbenen Lösung mit verd. Schwefelsäure wurde mit Methylenchlorid extrahiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltenen braungelben Kristalle wurden bei 190-240° (Bad)/0.001 Torr sublimiert. Das gelbe Rohprodukt mit Schmp. 175-188° wurde aus Benzol/Cyclohexan unter Aufarbeitung der Mutterlauge umgelöst; 211 mg 1.4-Diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (LXIX, 89% d.Th.) in gelben Blättchen mit Schmp. 193.5-196°; Mischschmp. mit authent. Material ⁴⁶⁾ (Lit.-Schmp. 189-189.5°), dessen Schmp. bei 194.5-196.5° gefunden wurde; 194.5-196.5°. Die IR-Spektren waren identisch.

Anisoyl-p-nitrophenylhydrazid-chlorid (LXX). Zu der gelben Lösung von 306 mg LXX (1.00 mMol) in 6.0 ccm Dimethylformamid wurde bei 0° 1.0 ccm Triäthylamin (7.15 mMol) hinzugefügt, wobei tiefe Rotfärbung auftrat. Nach 90 Min. bei 0° hatten sich 104 mg Triäthylammoniumchlorid und 26 mg orange-rotes, wasserunlösliches Kristallpulver abgeschieden. Bis zum nächsten Tag waren es 115 mg Hydrochlorid (84% d.Th.) und 90 mg orangeortes 1.4-Di-[p-nitrophenyl]-3.6-di-[p-methoxyphenyl]-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (LXXI, 33% d.Th.) mit Zersp. 303-304°. Zur Analyse wurde viermal aus wässr. Dimethylformamid umgelöst und 12 Stdn. im HV bei 100° getrocknet. Der Schmp. blieb unverändert. Maxima der UV-Absorption in Chloroform: 235 mμ (log ε 4.42); 276 mμ (log ε 4.54); 425 mμ (log ε 4.46). Für 1.3.4.6-Tetraphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin: 230 mμ (log ε 4.43); 274 mμ (log ε 4.29); 337.5 mμ (log ε 4.14).

(GW 93) 4.530 mg Substanz, 1.800 mg H₂O, 10.340 mg CO₂
 5.220 mg Substanz, 0.748 ccm N₂ bei 23° und 712 Torr

C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₆ (538.5)	Ber.	C	62.45	H	4.12	N	15.61
	Gef.	C	62.29	H	4.45	N	15.48

16.34 (8,57) mg LXVI lösten in 190,61 (157,37) mg eines bei 174,62° schmelzenden Camphers mit der Konstanten 40 eine Depression von 6,37° (4,56°) aus.

Mol.-Gew. Ber. 538,5 Gef. 539 (478).

Anisoyl-p-nitrophenylhydrazid (LXXII). 4,45 g LXXII (15,5 mMol) wurden mit 20 ccm Thionylchlorid 65 Min. unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösung unter kräftiger Chlorwasserstoffentwicklung dunkelbraun färbte. Am nächsten Tag wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abgezogen und der braunschwarze Rückstand mit 40 ccm Aceton behandelt. 1,5 g orangerotes LXXI (36% d.Th.) mit Zersp. 210-215° blieben nach Waschen mit wenig Aceton zurück. Nach Auskochen mit Aceton und viermaligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid, das in der Hitze mit wenigen Tropfen Wasser versetzt wurde, lag der Zersp. bei 303-304°; die Mischprobe mit LXXI (aus dem vorhergehenden Versuch) zeigte keine Depression.

b) Bildung von Triazolen

Benzphenylhydrazidchlorid (VIa). Eine rückflusssiedende Lösung von 11,5 g VIa (50 mMol) in 100 ccm abs. Benzol wurde mit 10 ccm Triäthylamin (71,5 mMol) versetzt. Nach 10 Sek. begann langsam die Hydrochloridabscheidung, und die Lösung färbte sich orange und schliesslich rotbraun. Nach 24stdg. Erhitzen blieb das Reaktionsgemisch 10 Tage bei Raumtemp. stehen. Dann wurde von 8,95 g fast farbl. Kristallen abgesaugt, aus denen mit kaltem Wasser das Hydrochlorid (6,27 g; 91% d.Th.) herausgelöst wurde. Das zurückbleibende blassgelbe Pulver (2,68 g) schmolz bei 382-384° (unkorrigiert) und konnte nicht gereinigt werden. Möglicherweise handelte es sich um ein Salz. Die Mutterlauge wurde zu einer braunschwarzen Schmiere eingedampft, die bei 0,001 Torr im Mikrokolben (145-210° Badtemperatur) und anschliessend im SCHMITT-COUTELLE-Kolben bei 160-180° (Bad)/0,003 Torr destilliert wurde. Der zähe, rotbraune Sirup wurde mit 20 ccm Methanol versetzt und 3 Wochen bei Raumtemperatur aufbewahrt. Es wurde von 0,3 g schmutziggroben Kristallen abgesaugt und an Aluminiumoxyd (MERCK, Akt. I) mit Benzol chromatographiert. Neben etwas braunem Öl wurden aus den ersten Fraktionen 0,2 g unreines 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol (XLVII, 2% d.Th.) mit Schmp. 103-104,5° erhalten. Es wurde mit Kohle in Methanol behandelt, bei 135-145° (Bad)/0,003 Torr subli-

miert und anschliessend fünfmal aus Petroläther (Sdp. 40-60°) umkristallisiert. Die farbl. Nadeln schmolzen bei 104.5-106° und zeigten keine Depression mit authent. Material ⁴²⁾ und dem Benzonitril-Addukt (S. 64). Die IR-Spektren stimmten überein.

(GW 347) 4.058 mg Substanz, 1.820 mg H₂O, 11.993 mg CO₂
4.360 mg Substanz, 0.568 ccm N₂ bei 23° und 723 Torr

C ₂₀ H ₁₅ N ₃ (297.3)	Ber.	C	80.78	H	5.09	N	14.13
	Gef.	C	80.65	H	5.02	N	14.29

p-Chlorbenzphenylhydrazidchlorid (VIb). Eine Lösung von 13.3 g VIb (50 mMol) in 100 ccm abs. Benzol wurde mit 10.0 ccm Triäthylamin (71,5 mMol) 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach 30tägigem Stehen bei Raumtemp. wurde die dunkelrotbraune Lösung von 9.50 g Niederschlag abgesaugt, woraus mit Wasser 6.63 g Triäthylammoniumchlorid (96% d.Th.) herausgelöst wurden. Der Rückstand, 2.87 g braungelbe Kristalle mit Schmp. 332-335° (Sintern gegen 325°), liess sich nicht umlösen. Die benzolische Phase wurde eingedampft und bei 0.002 Torr destilliert. Bei einer Badtemp. von 80-220° wurde die erste Fraktion, ein braungelbes, zähes Öl, in einer mit Trockeneis gekühlten Vorlage aufgefangen. Bei 220-280° (Bad) folgte ein dunkelbraunes, zähes Öl. Durch Behandeln mit Kohle und dreimaliges Umlösen aus Äthanol wurden daraus 2.40 g 1-Phenyl-3,5-di-[p-chlorphenyl]-1,2,4-triazol (XLVIII, 26% d.Th.) in farbl. Kristallen mit Schmp. 140-142° gewonnen. Nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol schmolzen die Nadeln bei 142,5-144°. IR-Spektrum und Mischprobe bewiesen die Identität mit XLVIII aus der Addition von VIb an p-Chlorbenzonitril (S. 65).

Aus der ersten Fraktion wurden durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd (MERCK Akt. I) mit Benzol als Lösungsmittel je 0.1 g folgender Verbindungen erhalten, deren quantitative Trennung und Isolierung wegen der öligen Nebenprodukte nicht gelang:

a) p-Chlorbenzonitril, farbl. Spiesse mit Schmp. 92-93.5° nach viermaligem Umlösen aus Methanol unter Tiefkühlung.

(GW 364) 3.024 mg Substanz, 0.790 mg H₂O, 6.745 mg CO₂
2.858 mg Substanz, 0.255 ccm N₂ bei 24° und 719 Torr

C ₇ H ₄ NCI (137.6)	Ber.	C	61.11	H	2.93	N	10.18
	Gef.	C	60.87	H	2.92	N	9.70

Der Vergleich der IR-Spektren (Nitrilbande bei 2200 cm⁻¹) und der Mischschmp. von 91-93° mit einer authent. Probe ⁴⁷⁾ (Lit.-Schmp. 93-94°) bestätigten die Identität.

b) p-Chlorbenzanilid, durch Behandeln mit Petroläther (Sdp. 40-80°) und mehrfaches Umlösen aus Benzol/Petroläther (Sdp. 80-110°); farbl. Nadeln mit Schmp. 199.5-201°.

(GW 267) 2.892 mg Substanz, 1.200 mg H₂O, 7.145 mg CO₂
3.931 mg Substanz, 0.208 ccm N₂ bei 24° und 718 Torr

C ₁₃ H ₁₀ NOCl (231.7)	Ber.	C	67.39	H	4.35	N	6.05
	Gef.	C	67.42	H	4.64	N	5.75

Beweisend für die Struktur waren IR-Spektren und die Mischprobe (200.5-202.5°) mit einem aus p-Chlorbenzoylchlorid und Anilin bereiteten Produkt (Schmp. 200.5-202°).

Daneben waren noch geringere Mengen an weiteren Produkten (farblose Kristalle aus Methanol mit Schmp. 118-120°; blassgelbe Blättchen aus Äthanol mit Schmp. 179-181°) anwesend, die nicht weiter untersucht wurden.

Zusammenfassung

Die 1.3-Dipolare Addition, die durch Zusammenschluss eines 1.3-Dipols mit einer geeigneten Mehrfachbindung, dem Dipolarophil, eine grosse Zahl von fünf-gliedrigen Heterocyclen zugänglich macht, wurde am Beispiel der Nitrilimine näher untersucht.

Nachdem in der Thermolyse 2,5-disubstituierter Tetrazole bereits eine Methode zur Gewinnung der Nitrilimine bekannt war, erwies sich die Dehydrohalogenierung von Carbonsäurehydrazidhalogeniden mit Triäthylamin als ein weiterer allgemeiner Weg zu dieser Verbindungsklasse. Die so erzeugten Nitrilimine wurden in situ mit gespannten, isolierten und konjugierten Kohlenstoff-Doppelbindungen zu Δ^2 -Pyrazolinen umgesetzt. Die Addition an Alkine ergab Pyrazole und die Reaktion mit Carbodiimiden und Nitrilen 5.5'-Spirobis-triazoline bzw. 1.2.4-Triazole. In Abwesenheit eines Dipolarophils reagierten die Nitrilimine mit sich selbst zu 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazinen und 1.2.4-Triazolen.

Durch den stereospezifischen cis-Ablauf gab sich die 1.3-Dipolare Addition der Nitrilimine als Mehrzentrenprozess zu erkennen. Die Orientierung der Komponenten im Addukt-Molekül liess sich durch elektronische und sterische Einflüsse erklären; bei Additionen an Hetero-Mehrfachbindungen erwiesen sich die Bindungsenergien entscheidend.

Literatur

- 1 R. HUISGEN, Theoretische Chemie und Organische Synthese.
Vortrag bei der Zehnjahresfeier des Fonds der Chemischen Industrie,
Düsseldorf 1960; S. 73;
R. HUISGEN, 1,3-Dipolar Cycloadditions (Centenary Lecture der Chemical
Society), Proc.Chem.Soc. (London), im Druck
- 2 A. WERNER und H. BUSS, Ber.dtsch.chem.Ges. 27, 2193 (1894)
- 3 R. HUISGEN, H. STANGL und H.J. STURM, unveröffentl.; vgl.loc.cit. ¹)
- 4 E. MÜLLER und H. DISSELHOFF, Liebigs Ann.Chem. 512, 250 (1934);
E. MÜLLER und W. KREUTZMANN, Liebigs Ann.Chem. 512, 264 (1934)
- 5 E. MÜLLER und W. RUNDEL, Chem.Ber. 91, 466 (1958)
- 6 E. MÜLLER und W. RUNDEL, Chem.Ber. 89, 1065 (1956)
- 7 E. MÜLLER und D. LUDSTECK, Chem.Ber. 87, 1887 (1954)
- 8 R. HUISGEN, M. SEIDEL, J. SAUER, J.W. McFARLAND und G. WALLBILICH,
J.Org.Chem. 24, 892 (1959)
- 9 M. SEIDEL, Dissertation, Universität München 1960
- 10 R. HUISGEN, Angew.Chem. 72, 359 (1960);
R. HUISGEN und M. SEIDEL, Chem.Ber. 94 (1961), im Druck
- 11 H. KNUPFER, Diplomarbeit, Universität München 1960
- 12 R. HUISGEN, M. SEIDEL, G. WALLBILICH und H. KNUPFER, Tetrah. (1961),
im Druck
- 13 H. WIELAND, Ber.dtsch.chem.Ges. 40, 1667 (1907);
A. QUILICO und G. SPERONI, Gazz.chim.ital. 76, 148 (1946)
- 14 F.D. CHATTAWAY und A.J. WALKER, J.chem.Soc. (London) 127, 975 (1925)
- 15 H.v. PECHMANN und L. SEEBERGER, Ber.dtsch.chem.Ges. 27, 2121 (1894)
- 16 R. HUISGEN und H. KOCH, Liebigs Ann.Chem. 591, 200 (1954)
- 17 P.W. NEBER und H. WÖRNER, Liebigs Ann.Chem. 526, 173 (1936)
- 18 R. FUSCO und R. ROMANI, Gazz.chim.ital. 76, 419 (1946)
- 19 R. FUSCO und R. JUSTONI, Gazz.chim.ital. 67, 3 (1937);
R. FUSCO, Gazz.chim.ital. 69, 344 (1939)
- 20 R. FUSCO und R. ROMANI, Gazz.chim.ital. 78, 332 (1948)
- 21 R. FUSCO, Gazz.chim.ital. 69, 353, 364 (1939).
- 22 R. JUSTONI und R. FUSCO, Gazz.chim.ital. 68, 59 (1938)
- 23 R. FUSCO und C. MUSANTE, Gazz.chim.ital. 68, 147 (1938)
- 24 R. FUSCO, R.Ist.Lomb.di Sc.e Lett., Rendic.Cl.Sci.mat.natur.,
(3) LXXI, fasc. II, 425 (1938); C.A. 34, 3267² (1940)
- 25 R. FUSCO und C. MUSANTE, Gazz.chim.ital. 68, 665 (1938)
- 26 R. FUSCO und R. ROMANI, Gazz.chim.ital. 76, 419 (1946)
- 27 R. FUSCO und R. ROMANI, Gazz.chim.ital. 76, 439 (1946);
R. FUSCO und R. ROMANI, Gazz.chim.ital. 78, 342 (1948)

- 28 R.B. TURNER, W.R. MEADOR und R.E. WINKLER, J.Amer.chem.Soc. 79, 4116 (1957)
- 29 K. ALDER, G. STEIN und H. FINZENHAGEN, Liebigs Ann.Chem. 485, 211 (1931);
K. ALDER, G. STEIN und W. FRIEDRICHSEN, Liebigs Ann.Chem. 501, 1 (1933)
- 30 O. NEUNHOEFFER und D. ROSAHL, Chem.Ber. 86, 226 (1953);
O. NEUNHOEFFER und D. ROSAHL, Z.Elektrochem.angew.physik.Chem. 57, 81 (1953)
- 31 L. KNORR und C. KLOTZ, Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 2545 (1887)
- 32 K. ZIEGLER, A. SPÄTH, E. SCHAAF, W. SCHUMANN und E. WINKELMANN, Liebigs Ann.Chem. 551, 80 (1942)
- 33 K. FRIES, Liebigs Ann.Chem. 454, 131 (1927)
- 34 W. BORSCHKE und W. SCRIBA, Liebigs Ann.Chem. 540, 83 (1939)
- 35 J. WISLICENUS, Liebigs Ann.Chem. 308, 219 (1899)
- 36 L. KNORR und H. LAUBMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 21, 1205 (1888)
- 37 M. TIFFENEAU, Ann.Chimie (8) 10, 322 (1907)
- 38 S.R. EDMINSON und T.P. HILDITCH, J.chem.Soc.(London) 97, 223 (1910)
- 39 G.R. CLEMO und S.B. GRAHAM, J.chem.Soc.(London) 1930, 213
- 40 L. KNORR, Ber.dtsch.chem.Ges. 26, 100 (1893);
R. ELDERFIELD, Heterocyclic Compounds, New York und London 1957, Band 5, S. 104 und 110
- 41 L.C. RAIFORD und W.J. PETERSON, J.org.Chemistry 1, 544 (1936)
- 42 R. ENGELHARDT, J.prakt.Chem. (2) 54, 143 (1896)
- 43 D.A. BOWACK und A. LAPWORTH, J.chem.Soc.(London) 87, 1854 (1905)
- 44 C. BEYER und L. CLAISEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 2178 (1887)
- 45 A. BISCHLER, Ber.dtsch.chem.Ges. 26, 1881 (1893)
- 46 W. BAKER, W.D. OLLIS und V.D. POOLE, J.chem.Soc.(London) 1950, 3389
- 47 H. WIELAND, Ber.dtsch.chem.Ges. 40, 1667 (1907)
- 48 R. HUISGEN, H. STANGL und H. WAGENHOFER, unveröffentlicht
- 49 R. HUISGEN, H. STANGL, H.J. STURM und H. WAGENHOFER, Angew.Chem. 73, 170 (1961)
- 50 S.B. SOLOWAY, J.Amer.chem.Soc. 74, 1027 (1952);
J.K. STILLE und D.A. FREY, J.Amer.chem.Soc. 81, 4273 (1959);
K. ALDER, J. MÖNCH und H. WIRTZ, Liebigs Ann.Chem. 627, 47 (1959)
- 51 K. ALDER, G. STEIN und S. SCHNEIDER, Liebigs Ann.Chem. 515, 185 (1935)
- 52 B.I. RAVENTI, Bull.Soc.chim.France (5) 4, 999 (1937)
- 53 F. UHLIG, Angew.Chem. 66, 435 (1954)
- 54 F. KLINGEMANN, Liebigs Ann.Chem. 269, 104 (1892)
- 55 J. MARSHALL, J.chem.Soc.(London) 107, 509 (1915)
- 56 A. GARCIA-BANÚS und L. MEDRANO, Anales Soc.Espaniola Fis.Quim. 21, 436 (1923); C. I., 908 (1924)
- 57 F. RAMBERGER und J. GROB, Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 523 (1901)

Lebenslauf

Am 20. Juni 1933 wurde ich als Sohn des Bankbeamten Karl Wallbillich und seiner Ehefrau Paula geb. Weisbrod in Ludwigshafen am Rhein geboren. Nach vierjährigem Besuch der Grundschule in Ludwigshafen war ich von 1943 bis 1949 Schüler am Humanistischen Gymnasium in Neustadt an der Weinstrasse und besuchte anschliessend drei Jahre das Altsprachliche Gymnasium in Kaiserslautern.

Mit dem Reifezeugnis dieser Schule, das ich im März 1952 erwarb, immatrikulierte ich mich im Sommersemester 1952 an der Universität Heidelberg für Chemie und legte dort im Wintersemester 1954/55 das Vordiplomexamen ab. Nach einem weiteren Semester in Heidelberg folgte von Oktober 1955 bis Juni 1956 Studium der organischen Chemie am Imperial College of Science and Technology, University of London.

Ab Wintersemester 1956/57 setzte ich das Chemiestudium an der Universität München fort, um dort im Januar 1960 die Diplomchemiker-Hauptprüfung abzulegen. Seit Juni 1958 bin ich mit der Ausführung der Diplom- und Doktorarbeit am Organisch-chemischen Institut der Universität München unter der Anleitung von Prof. Dr. R. Huisgen beschäftigt. Ab Juli 1959 war ich als studentische Hilfskraft und ab Februar 1960 als wissenschaftliche Hilfskraft tätig, um schliesslich im Juli 1960 mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut zu werden.

